

MARLON VINÍCIUS SOARES

**ESTUDO DA REATIVIDADE QUÍMICA INDUZIDA TERMICAMENTE DA
INTERFACE Mn/GaAs (111)B**

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do grau de Mestre, pelo Curso de Pós- Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná.

Orientador:

Prof. Dr. Dante Homero Mosca.

Co-orientador:

Prof. Dr. Hugo Feitosa Jurca.

CURITIBA

2011

Soares, Marlon Vinícius

Estudo da reatividade química induzida termicamente da Interface
Mn/GaAs (111)B / Marlon Vinícius Soares. – Curitiba, 2011.
121 f. : il.; graf., tab.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de
Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e
Ciência dos Materiais.

Orientador: Dante Homero Mosca

Coorientador: Hugo Feitosa Jurca

1. Manganês - Reatividade (Química). I. Mosca, Dante Homero.
II. Jurca, Hugo Feitosa. III. Título.

CDD 669.96732

Resumo

Nesse trabalho é investigada a reatividade química entre o manganês (Mn) e substratos comerciais monocristalinos de arseneto de gálio (GaAs), cuja superfície consiste de planos cristalinos (111) terminados em arsênio com reconstrução do tipo (1x1). Deposições de Mn em diferentes temperaturas e também recozimentos seqüenciais foram realizados em condições de ultra-alto vácuo usando uma câmara de crescimento de epitaxia por feixe molecular (*Molecular Beam Epitaxy* – MBE) equipada com a técnica de difração de elétrons de alta energia refletidos (*Reflection High Energy Electron Diffraction* - RHEED).

Análises de RHEED *in situ* durante crescimento e recozimento térmico de amostras sob taxa de aquecimento de 6°C/min foram utilizadas na determinação dos compostos formados na interface Mn/GaAs. As técnicas de difração de raios X (XRD) e de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foram também usadas em análises químico-estruturais de depósitos de Mn obtidos entre 25 e 400°C. Mesmo à temperatura ambiente, o padrão de RHEED referente à superfície de GaAs se altera imediatamente após o contato com o Mn. Entretanto, a formação de compostos de Mn cristalinos na frente de crescimento ocorre somente em temperaturas de substrato acima de 280°C. Análises de XPS revelam que a estequiometria da superfície é diferente para depósitos de Mn obtidos em temperaturas de 100, 200 e 300°C. Com o aumento da temperatura de deposição, o percentual de As sistematicamente diminui, enquanto o percentual de Ga relativo ao Mn exhibe significativas variações com um aumento inicial e subsequente diminuição. As análises químico-estruturais complementares de RHEED, XPS e XRD desses depósitos indicam que o MnAs e o MnGa são os principais compostos interfaciais formados. Um recobrimento enriquecido de Mn com baixa cristalinidade tende a formar-se durante o crescimento a 400°C, sugerindo que os compostos interfaciais têm uma espécie de efeito de auto-passivação.

Os resultados experimentais obtidos confirmam a complexidade da formação da interface Mn/GaAs, que possui grande potencial para obtenção de compostos de interesse para a área de spintrônica.

Abstract

In this work we investigated the chemical reactivity between manganese (Mn) and commercial monocrystalline wafers of gallium arsenide (GaAs) with surface consisting of crystalline planes (111) terminated by arsenic with a reconstruction of the type (1x1). Mn deposition at different temperatures and sequential thermal annealing were also carried out under ultra-high vacuum conditions using a growth chamber of molecular beam epitaxy (MBE) equipped with reflection high energy electron diffraction (RHEED) technique.

In-situ RHEED analyses were used during growth and thermal annealing with heating rate of 6°C/min for determination of the compounds formed at the Mn/GaAs interface. X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectorcopy (XPS) techniques were also used to analyze Mn deposits obtained between 25 and 400°C. Even at room temperature, RHEED patterns from the GaAs surface changes immediately after contact with the Mn. However, the formation of Mn-based crystalline compounds in the front of growth occurs only for substrate temperatures above 280°C. XPS analyses revealed that the surface stoichiometry is different for Mn deposits obtained at temperatures of 100, 200 and 300°C. By increasing temperatures, the As percentage systematically decreases, while the percentage of Ga relative to Mn shows significant variations while the percentage of Ga for Mn shows significant variations with an initial increasing and subsequent decreasing. Chemical and structural analyses of these deposits performed using complementary techniques of RHEED, XPS and XRD indicate that MnAs and MnGa are the main compounds formed at the interface. A Mn-rich coverage with low crystallinity tends to form during growth at 400°C, suggesting that the interfacial compounds have a kind of effect of self-passivation.

These experimental results confirm the complexity of the formation of Mn/GaAs interface, witch have potential to obtain compounds of interest to the area of spintronics.

ÍNDICE

RESUMO	2
ABSTRACT	3
1. INTRODUÇÃO	5
1.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
1.2 SUPERFÍCIE (001) E (111) DO GAAS	8
1.3 MN SOBRE GAAS.....	11
1.4 DIFUSÃO DO MN NO GAAS	14
1.5 COMENTÁRIOS FINAIS	14
REFERÊNCIAS.....	16
2. SUPERFÍCIES E INTERFACES: FUNDAMENTOS E TÉCNICAS	20
2.1 ENERGIA LIVRE DE SUPERFÍCIE	20
2.2 RECONSTRUÇÃO SUPERFICIAL.....	24
2.3 RECONSTRUÇÃO DE SUPERFÍCIES DO GAAS (100) E (111)	26
REFERÊNCIAS.....	34
3. TÉCNICA DA EPITAXIA DE FEIXE MOLECULAR (MBE)	35
3.1 EQUILÍBRIO DE VOLMER-WEBER (VW)	41
3.2 EQUILÍBRIO DE FRANK-VAN DER MERWE	41
3.3 EQUILÍBRIO DE STRANSKI-KRASTANOV	41
REFERÊNCIAS.....	43
4. A TÉCNICA RHEED.....	44
4.1 INTRODUÇÃO	44
4.2 BREVE HISTÓRICO	46
4.3 ORIGEM DO PADRÃO RHEED.....	47
REFERÊNCIAS.....	55
5. A TÉCNICA DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	56
5.1 INTRODUÇÃO	56
5.2 BREVE HISTÓRICO	56
5.3 A ORIGEM DA DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	61
REFERÊNCIAS.....	64
6. A TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS (XPS)	65
6.1 INTRODUÇÃO	65
6.2 A TÉCNICA	67
REFERÊNCIAS.....	72
7. RESULTADOS	73
7.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	73
7.2 RECONSTRUÇÃO SUPERFICIAL	81
7.3 PADRÕES DE RHEED OBTIDOS PARA MN CRESCIDO À 400 °C	83
7.4 PADRÕES DE RHEED OBTIDOS PARA MN CRESCIDO À 300 °C	90
7.6 RESULTADOS DO RHEED DA AMOSTRA À TEMPERATURA AMBIENTE	94
7.7 PADRÕES DE RHEED OBTIDOS PARA MN CRESCIDO À TEMPERATURA AMBIENTE SEGUIDO DE RECOZIMENTO TÉRMICO	96
7.7 DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DAS AMOSTRAS	97
7.8 ESPECTROS DE XPS DAS AMOSTRAS	103
REFERÊNCIAS.....	107
8. DISCUSSÃO DE RESULTADOS.....	108
REFERÊNCIAS.....	119
9. CONCLUSÕES	120

1. INTRODUÇÃO

Esse trabalho foi desenvolvido junto aos laboratórios do Grupo de Filmes e Nanoestruturas Magnéticas da UFPR: Laboratório de Nanoestruturas para Sensores (LANSEN) e Laboratório de Superfícies e Interfaces (LSI). Nosso principal objetivo foi estudar a reatividade química do manganês (Mn) induzida termicamente sobre superfícies de substratos monocristalinos comerciais de arseneto de gálio (GaAs) visando a determinação de compostos intermediários formados na interface Mn/GaAs(111)B em ambiente de ultra-alto vácuo.

Para esse estudo foram utilizados uma câmara de crescimento por epitaxia de feixe molecular (*Molecular Beam Epitaxy* – MBE) que dispõe de uma célula de evaporação de Mn e que está equipada com a técnica de RHEED (*Reflection High Energy Electron Diffraction*), possibilitando análises *in situ* durante etapas de crescimento e recozimento de amostras. A câmara de MBE encontra-se acoplada *in tandem* com a câmara de análise do sistema VG Microtech ESCA3000 que dispõe de técnica XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*), permitindo análises *in situ* mediante consecutivas operações de transferência de porta amostras usando transferidores magnéticos e mecânicos e translações usando carrinho sobre trilho em condições de ultra-alto vácuo.

Além das técnicas (RHEED e XPS) foi realizada a técnica de difração de raios-X na geometria θ - 2θ para a caracterização estrutural *ex situ* dos depósitos de Mn, mantendo o substrato em temperaturas de aproximadamente 25, 200, 300, 400°C.

Este trabalho insere-se na linha de pesquisa Ciência e Tecnologia de Filmes Finos, Superfícies e Interfaces do Programa de Pós-Graduação em engenharia e Ciência dos Materiais da UFPR, onde atua o Grupo de Filmes e Nanoestruturas Magnéticas, e desenvolve um tema de interesse para a área de magnetismo e, em particular, é motivada pelo desenvolvimento de dispositivos spintrônicos. No entanto, restringiremos nossas investigações apenas à compreensão da estabilidade termodinâmica do Mn sobre um único tipo de reconstrução superficial com terminação rica em arsênio (As) da

superfície (111) do GaAs, obtida a partir de substratos comerciais de GaAs(111)B tipo *epi-ready*.

Além desse capítulo inicial, essa dissertação contém capítulos que descrevem as diversas técnicas experimentais utilizadas, os resultados experimentais obtidos, as análises e discussões pertinentes e, por fim, nossas conclusões.

Apresentamos a seguir uma revisão bibliográfica sobre estudos de crescimento de Mn sobre GaAs baseada em buscas implementadas a partir do Portal de Periódicos da CAPES usando o *Web of Science*.

1.1 Revisão Bibliográfica

A busca por materiais ferromagnéticos (FM) com polarização de spin para a integração de semicondutores (SM) mantém-se bastante ativa na comunidade científica, tendo em vista o seu potencial para aplicações na área de spintrônica [1.6, 1.19].

A incorporação da propriedade de spin dos portadores às funções clássicas dos semicondutores (controle da carga, confinamento espacial, acoplamento com a optoeletrônica) é apontada como capaz de permitir avanços consideráveis em direção a novos dispositivos. Sua concretização requer, no entanto, uma injeção e uma detecção eletrônica de correntes polarizadas em spin em semicondutores à temperatura ambiente [1.40, 1.41].

A associação do composto ferromagnético, como o MnAs, com semicondutores III-V (onde compostos III-V incluem semicondutores como GaAs e InAs ou semisolantes como AlAs) mostra-se bastante promissora para a injeção de portadores polarizados em spin e sua detecção elétrica. Sendo o estudo da Ciência de Materiais desses sistemas uma etapa indispensável para a continuidade do desenvolvimento de protótipos e dispositivos com novas funcionalidades na tecnologia de semicondutores [1.42].

Além disso, os sistemas híbridos FM/III-V são considerados potencialmente importantes para desenvolvimentos rumo a uma computação

quântica. Esses sistemas FM/III-V são interessantes para testes de conceitos e compreensão de mecanismos fundamentais de injeção e de detecção de correntes polarizadas em spin [1.1, 1.6].

Alguns projetos científicos desenvolvidos dentro de uma cooperação entre o Grupo de Filmes e Nanoestruturas Magnéticas da UFPR e o *Institut de Nanosciences de Paris* (INSP), na França [8,9], demonstram a relevância do tema na comunidade internacional, o que é refletido através de publicações de alto impacto [1.1-1.7].

De acordo com a literatura, metais de transição ferromagnéticos tais como Ni [1.10,1.11], Co [1.12,1.13] e Fe [1.14-1.16] interagem com a superfície do GaAs promovendo reações interfaciais que começam com a difusão do metal de transição no GaAs e resultam na formação de fases ternárias. A reatividade da interface Mn/GaAs vem sendo estudada nos últimos 10 anos, mas continua sem ser completamente compreendida. Está claro que o Mn não é estável em contato com o GaAs possibilitando a formação na região interfacial de compostos ferromagnéticos, tais como, compostos $Ga_{1-x}Mn_xAs$, MnAs e MnGa. Enquanto o MnAs é formado em ambiente com excesso de As, sob recozimentos rápidos (algumas dezenas de minutos) em temperaturas a partir de 250°C, o MnGa forma-se em ambiente sem excesso de As, sob recozimentos mais longos (algumas horas) em temperaturas a partir de 300°C [1.17- 1.20].

Os compostos ferromagnéticos como MnAs [1.18] e MnGa [1.19] podem igualmente ser crescidos epitaxialmente sobre substratos de GaAs. Contudo, apesar do sucesso no crescimento desses compostos ferromagnéticos a base de Mn e da intensa atividade de pesquisa dedicada à reatividade da interface Mn/GaAs, a estabilidade termodinâmica e a sequência da formação de fases a partir das interações interfaciais permanecem pouco conhecidas.

Diversos trabalhos recentes têm demonstrado as condições de crescimento necessárias a obtenção de epitaxia de heteroestruturas a base de MnAs/GaAs [1.21-1.32] com bastante reprodutibilidade. Constata-se, contudo, uma pequena evolução da bibliografia desde estudos iniciais para a obtenção de filmes de MnGa/GaAs.

Cabe salientar que o estudo da reatividade química do Mn com o GaAs é indispensável para qualquer estudo posterior que vise aplicações na área de spintrônica, por exemplo, através de testes de injeção e detecção de correntes polarizadas em spin em heteroestruturas MnGa/GaAs.

1.2 Superfície (001) e (111) do GaAs

A reconstrução da superfície do GaAs (100) foi amplamente estudada por diversos trabalhos. Os principais resultados são muito bem sintetizados no artigo de revisão de LaBella et al. [1.33]. Há também abordagem teórica através de modelagem dos potenciais interatômicos relevantes na formação das energias livre de superfície [1.34].

Comparativamente aos trabalhos encontrados na literatura para reconstruções da superfície (100) do GaAs, existem muito poucas publicações sobre a reconstrução da superfície (111) do GaAs.

Além de modelagens computacionais para o estudo do GaAs (111) [1.35]; a técnica RHEED foi utilizada para descrever as reconstruções de superfície do GaAs (111)A e GaAs (111)B [1.36]. Nessa nomenclatura, superfícies tipo A e B são, respectivamente, terminações ricas em Ga ou As.

A Figura 1.2.1 exibe um diagrama de fase 3D que descreve a dependência do fator exponencial envolvendo a energia de formação de fase sobre a temperatura (eixo z), fluxo de As₄ (F_{As_4}) e fluxo de Ga (F_{Ga}) [1.37].

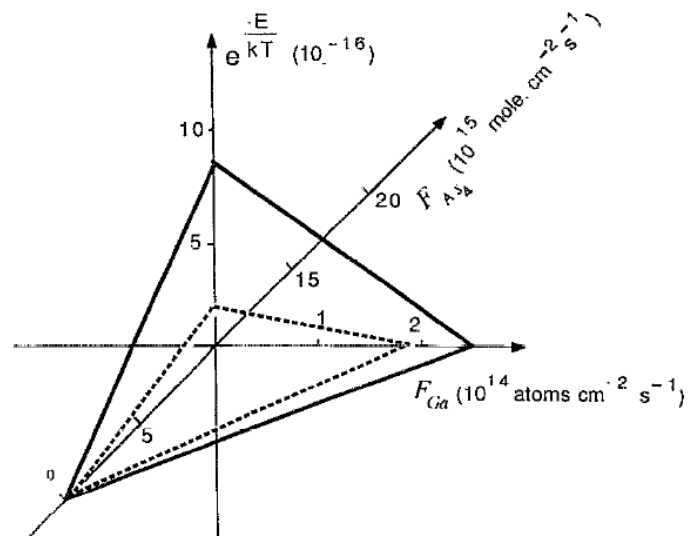


Figura 1.2.1 – Diagrama de fase tridimensional descrevendo a dependência dos parâmetros de crescimento para reconstrução superficial do GaAs (111)B reproduzida de Ref.[1.37].

A Figura 1.2.2 mostra o diagrama de fases proposto para descrever as diferentes reconstruções de superfície conhecidas do GaAs (100). A Figura 1.2.3 mostra os diferentes modelos estruturais (α , β e γ) para a reconstrução (2x4).

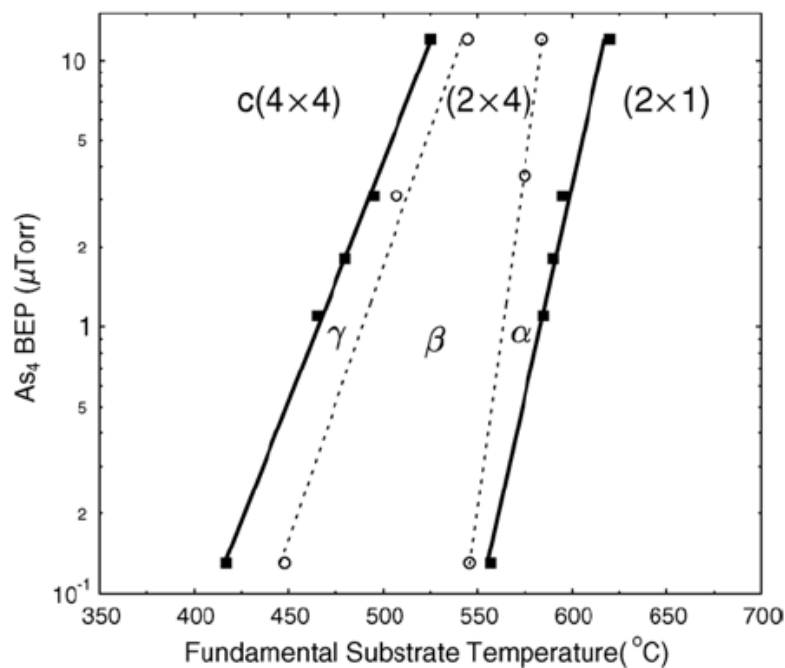


Figura 1.2.2 – Diagrama de fase das diferentes reconstruções de superfície do GaAs (100). As linhas pontilhadas mostram as três subfases da reconstrução (2x4), reproduzida de Ref. [1.39].

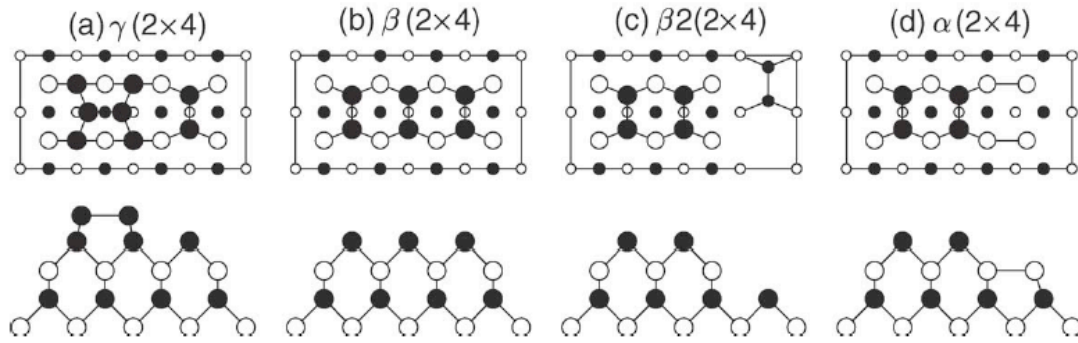


Figura 1.2.3 – Modelo estrutural das três subfases da reconstrução (2x4). Circulos preenchidos e vazios representam, respectivamente, As e Ga. reproduzida de Ref. [1.39].

A figura 1.2.4 mostra o diagrama de fase propostos para as diferentes reconstruções de superfície do GaAs (111) [1.39,1.36]. Esses diagramas foram construídos utilizando a técnica de RHEED. No caso da superfície GaAs (111)B, a reconstrução parte de (2x2), passando para uma (1x1)LT de baixa temperatura (*Low Temperature* – LT), evoluindo para uma superfície ($\sqrt{19} \times \sqrt{19}$). Por fim, foi observada uma nova transição de alta temperatura para (1x1)HT (*High Temperature* – HT).

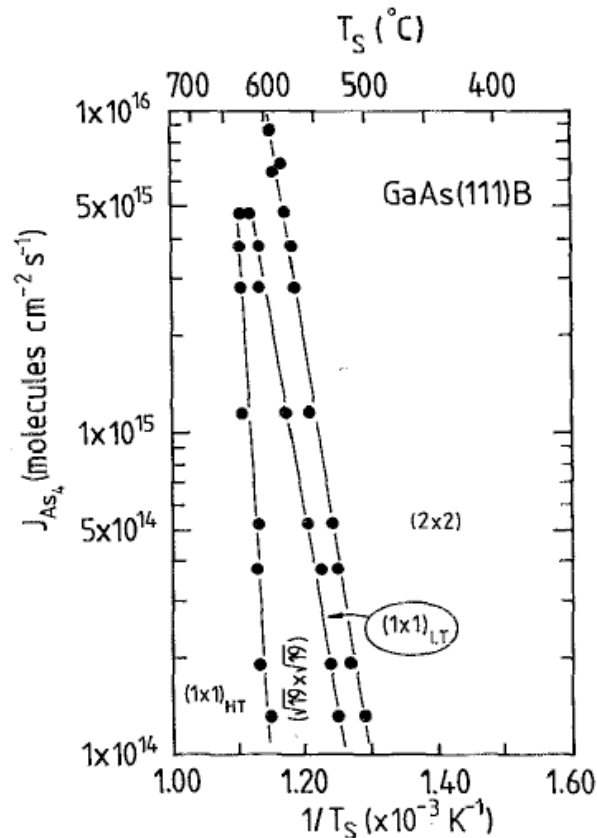


Figura 1.2.4 – Diagrama de fases das diferentes reconstruções de superfície do GaAs (111)B reproduzida de Ref. [1.36].

Nesse trabalho, investigaremos a estabilidade termodinâmica do Mn sobre reconstruções superficiais (1x1)HT da superfície (111) do GaAs, estabilizadas após a desorção dos óxidos de proteção de substratos comerciais de GaAs(111)B tipo *epi-ready*.

1.3 Mn sobre GaAs

Estudos realizados por Hilton, Palmstrøm et. al. investigaram a reatividade do Mn/GaAs(100) concluindo que há uma grande reatividade interfacial ocorrendo a partir da temperatura de 300 °C para diferentes tempos de recozimento [1.40].

O crescimento de Mn à temperatura de 310°C sobre superfícies GaAs(001) reconstruídas c(4x4) foi estudada usando a técnica STM (Scanning Tunneling Microscopy) [1.41]. Já a dependência da temperatura

de crescimento do Mn sobre o GaAs (100) foi estudada pela análise de XPS, revelando a formação de camadas intermediárias de $\text{Mn}_{0,6}\text{Ga}_{0,2}\text{As}_{0,2}$ [1.42]. O crescimento de Mn à temperatura de 310°C sobre superfícies GaAs(001) reconstruídas c(4x4) foi também estudada usando a técnica STM (Scanning Tunneling Microscopy) [1.41].

Estudos sobre recozimento térmico de filmes de Mn depositados sobre GaAs (100) [1.43] mostraram a formação de compostos intermediários como Mn_2As , MnAs e Mn_3Ga . Em outro trabalho, análises de XPS indicaram que após os primeiros estágios de crescimento de Mn sobre GaAs (100) c(4x4) uma forte reatividade do Mn com a superfície ocorre, resultando na formação de compostos intermediários MnAs , GaMnAs e MnAs_x [1.54]. Uma reatividade significativa interfacial é observada acima de 200 °C usando a combinação de experimentos de espectroscopia de retro-espalhamento de Rutherford, difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão em seção transversal [1.56].

Num trabalho recente [1.57], a combinação de técnicas STM e LEED revelou a forte interação de átomos de Mn com superfícies (001) do GaAs reconstruídas (2x4) envolvendo um rearranjo das duas camadas atômicas mais externas do substrato. Recobrimentos de Mn inferiores a $\frac{1}{2}$ monocamada atômica levam a uma superfície caracterizada por uma simetria (2x1). Para recobrimentos de Mn superiores a $\frac{1}{2}$ monocamada atômica realizados a 390 °C, a superfície é totalmente reordenada passando a ter uma reconstrução (2x2). O recozimento dessa superfície acima de 200 °C após a deposição de Mn resulta, no entanto, em uma superfície modificada quimicamente com simetria (2x1). Uma fase intermediária entre (2x1) e (2x2) é encontrada para recobrimentos de Mn equivalentes a $\frac{1}{4}$ e $\frac{1}{2}$ monocamada atômica. Este mesmo trabalho demonstra que as superfícies GaAs(001) reconstruídas (2x4) e c (4x4) não são estáveis em contato com o Mn, sendo ainda influenciada pela cinética dos diferentes elementos sobre a superfície.

A formação de misturas de fase de compostos intermediários (Mn_2As , MnAs , Mn_3Ga e MnO), em detrimento a camadas uniformes foi estudada utilizando a técnica de difração de raios X mostraram [1.43]

Um exemplo bastante ilustrativo da dificuldade envolvida no acompanhamento da reatividade interfacial é encontrado no trabalho de revisão sobre epitaxia de materiais dissimilares, no qual encontramos uma análise do crescimento epitaxial do composto MnAs sobre superfícies com reconstrução c(4x4) de GaAs (100) [1.49]. Cabe ressaltar as sutilezas envolvidas na deconvolução das três componentes espectrais realizadas para obter a separação das componentes de superfície (S_1 associada à ligação As-As e S_2 associada à ligação As-Ga) e de volume (B) mostradas na Figura 1.3.1.

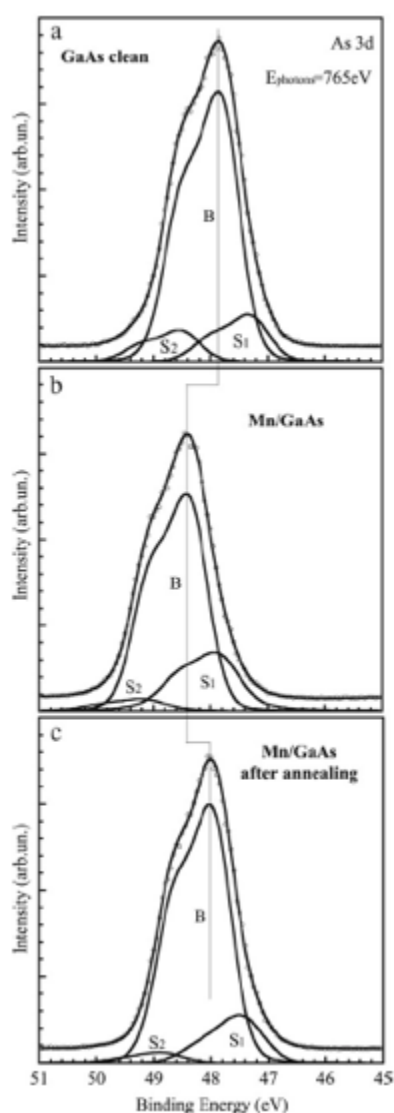


Figura 1.3.1 – Espectros XPS do nível de caroço 3d do As presente na superfície c(4x4) do GaAs (100): (a) superfície limpa, (b) depois do depósito de 1 ML, e (c) depois de recozimento térmico à 250 °C [1.55].

1.4 Difusão do Mn no GaAs

Em geral, existem poucos dados sobre a difusão do Mn no GaAs disponíveis na literatura [1.44]. Alguns trabalhos recentes estudam a reatividade [1.45,1.46] e difusividade [1.47] de átomos de Mn implantados no GaAs(100). A difusão de Mn no GaAs estudada através do mecanismo de implantação iônica mostra uma dependência entre o alcance da difusão e as condições de recozimento térmico [1.48]. Difusões mais rápidas foram encontradas para amostras protegidas por uma camada de AlN e recozidas por processo de recozimento rápido (*Rapid Thermal Annealing* – RTA) à 800 °C. Esses resultados mostraram um coeficiente de difusão maior para o mecanismo intersticial de difusão do Mn no GaAs e a influência da concentração das vacâncias de Ga na taxa de difusão.

A difusão do Mn para fora do GaAs fracamente dopado com Mn foi estudada usando medidas de resistividade elétrica [1.58], revelando a predominância do regime de difusão intersticial.

Outro resultado importante é que recozimentos tendem a aumentar a fração de Mn substitucional ocupando sítios do Ga na estrutura zincoblenda do GaAs [1.59].

Uma estimativa do comprimento de difusão do Mn no GaAs é obtida através de experimentos XPS que investiga a difusão induzida termicamente do Mn para fora de três camadas de $\text{Ga}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{As}$ recobertas por 4, 6 e 8 monocamadas atômicas. Nesse trabalho, é demonstrado que o Mn intersticial pode difundir através de 4 monocamadas de GaAs quando submetido a recozimento térmico entre 210-250 °C durante 2-3 min [1.60].

1.5 Comentários finais

Encerramos essa revisão relatando alguns trabalhos importantes que focalizam a obtenção de compostos a base de Mn específicos sobre substratos de GaAs.

Um importante trabalho de revisão sobre propriedades epitaxiais de filmes de MnAs sobre GaAs foi feito por Däweritz [1.50]. Nesse trabalho é

mostrado o estudo *in situ* do processo de crescimento usando RHEED e também a análise da morfologia usando a técnica STM.

Um dos poucos estudos relatando o crescimento de filmes de MnAs sobre GaAs (111)B mostra que a geometria hexagonal do plano (100) do MnAs é a mesma do plano (111)B do GaAs com um descasamento de parâmetros de redes (*mismatch*) de 7,36%. Nesse caso, os filmes com estrutura hexagonal de MnAs cristalizam com o eixo *a* paralelo e o eixo *c* perpendicular à superfície GaAs (111) [1.51].

É importante também citar os estudos do magnetismo de aglomerados de Mn(Ga)As imersos GaAs [1.52] e de filmes de Mn tensionados sobre GaAs que apresentam temperatura Curie superior a 750 K [1.53].

Finalizamos esta revisão bibliográfica fazendo menção a um excelente artigo de revisão sobre a obtenção de compostos semicondutores magnéticos diluídos GaMnAs [1.54]. Sabe-se que nas amostras como-crescidas por MBE, os átomos de Mn ocupam posições substitucionais e intersticiais, mas a proporção entre esses sítios não é facilmente definida [1.61].

Referências

- [1.1] Garcia, V. Sidis, Y. Marangolo, M. Vidal, F. Eddrief, M. Bourges, P. Maccherozzi, M. Ott, F. Panaccione, G. and Etgens, V. H. *Physical Review Letters*, **99**:117205, 2007.
- [1.2] Garcia, V. Marangolo, M. Eddrief, M. Jaffres, H. George, J-M. and Etgens, V. H. *Physical Review B* **73**:035308, 2006.
- [1.3] Steren, L.B. Milano, J. Garcia, V. Marangolo, M. Eddrief, M. and Etgens, V. H. *Physical Review B* **74**:144402, 2006.
- [1.4] Garcia, V. Jaffres, H. George, J. M. Marangolo, M. Eddrief, M. and Etgens, V. H. *Physical Review Letters*. **97**:246802, 2006.
- [1.5] Garcia, V. Jaffres, H. George, J. M. Marangolo, M. Eddrief, M. and Etgens, V. H. *Physical Review B* **72**:081303(R), 2005.
- [1.6] Mattana, R. George, JM. Jaffrès, H. N'Guyen Van Dau, F. Fert, A. Lépine, B. Guivarc'h, A. Jezequel G. *Rev. Lett.* **90**:166601, 2003.
- [1.7] Etgens, V. H. de Camargo, P. C. Eddrief, M. Mattana, R. George, J. M. and Garreau, Y. *Physical Review Letters*. **92**:167205, 2004.
- [1.8] Projeto CNPq – CNRS de Cooperação Bilateral (2005-2006)
- [1.9] Projetos CAPES-COFECUB No. 356/01 (2000- 2004) e No. 560/07 (2007-2010).
- [1.10] Sands, T. Keramidas, V. G. Washburn, J. e Gronsky, R. *Applied Physics Letters*. **48**:402, 1985.
- [1.11] A. Lahav, M. Eizenberg, and Y. Komem, *J. Appl. Phys.* **60** (1986) 991
- [1.12] A. J. Yu, G. J. Galvin, C. J. Palmstrøm, and J. W. Mayer, *Appl. Phys. Lett.* **47** (1985) 934.
- [1.13] M. Genut and M. Eizenberg, *Appl. Phys. Lett.* **50** (1987) 1358.
- [1.14] S. De'putier, R. Gue'rin, B. Le'pine, A. Guivarc'h, and G. Je'ze'quel, *J. Alloys Compd.* **262–263** (1997) 416.
- [1.15] B. D. Schultz, H. H. Farrell, M. M. R. Evans, K. Lüdge, and C. J. Palmstrøm, *J. Vac. Sci. Technol.* **20** (2002) 1600.
- [1.16] Jae-Min Lee and S.J. Oh, K. J. Kim, S.-U. Yang, J.H. Kim, and J.S. Kim, *Phys. Rev. B* **75** (2007) 125421.
- [1.17] J. L. Hilton, B. D. Schultz, S. McKernan, and C. J. Palmstrom, *Appl. Phys. Lett.* **84** (2004) 3145.

- [1.18] M. Tanaka, J. P. Harbison, T. Sands, T. L. Cheeks, V. G. Keramidas, and G. M. Rothberg, *J. Vac. Sci. Technol. B* **12** (1994) 1091.
- [1.19] M. Tanaka, J. P. Harbison, J. De Boeck, T. Sands, B. Philips, T. L. Cheeks, and V. G. Keramidas, *Appl. Phys. Lett.* **62** (1993) 1565.
- [1.20] G. Kioseoglou, S. Kim, Y. L. Soo, X. Chen, H. Luo, Y. H. Kao, Y. Sasaki, X. Liu, and J. K. Furdyna, *Appl. Phys. Lett.* **80** (2002) 1150.
- [1.21] Ph. N. Hai and M. Yokoyama, S. Ohya, and M. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.* **89** (2006) 242106
- [1.22] M. Moreno, A. Trampert, L. Däweritz, K.H. Ploog, *Appl. Surf. Sci.* **234** (2004) 16.
- [1.23] L. Däweritz, *Rep. Prog. Phys.* **69** (2006) 2581
- [1.24] L. Däweritz, L. Wan, B. Jenichen, C. Herrmann, J. Mohanty, A. Trampert, and K. H. Ploog, *J. Appl. Phys.* **96** (2004) 5056.
- [1.25] P. B. Parchinskiy, Fu Cheng Yu, Se Young Jeong, Cunxu Gao, Dojin Kim, Hyojin Kim, Young Eon Ihm, *Appl. Surf. Sci.* **253** (2006) 515.
- [1.26] J. Varalda, A. J. A. de Oliveira, A. Ouerghi, M. Eddrief, M. Marangolo, D. Demaille, and V. H. Etgens, N. Mattoso and D. H. Mosca, *J. Appl. Phys.* **100** (2006) 093524.
- [1.27] N. Mattoso, M. Eddrief, J. Varalda, A. Ouerghi, D. Demaille, and V. H. Etgens, Y. Garreau, *Phys. Rev. B* **70** (2004) 115324.
- [1.28] A. Ouerghi, M. Marangolo, M. Eddrief, B. B. Lipinski, V. H. Etgens, M. Lazzeri, H. Cruguel, F. Sirotti, A. Coati, and Y. Garreau, *Phys. Rev. B* **74** (2006) 155412
- [1.29] F. Vidal, O. Pluchery, N. Witkowski, V. Garcia, M. Marangolo, V. H. Etgens, and Y. Borensztein, *Phys. Rev. B* **74** (2006) 115330
- [1.30] J. Stephens, J. Berezovsky, J. P. McGuire, L. J. Sham, A. C. Gossard, and D. D. Awschalom, *Phys. Rev. Lett.* **93** (2004) 097602
- [1.31] F. Iikawa, M. J. S. P. Brasil, C. Adriano, O. D. D. Couto, C. Giles, P.V. Santos, L. Däweritz, I. Rungger, and S. Sanvito, *Phys. Rev. Lett.* **95** (2005) 077203
- [1.32] T. Manago, H. Kuramochi, H. Akinaga, *Surf. Sci.* **600** (2006) 4155.
- [1.33] LaBella V. P., Krause, M. R., Zhao, D., Thibado, P. M. Arsenic-rich GaAs(0 0 1) surface structure. *Surface Science Reports* **60** 1–53. (2005)

- [1.34] Murdick, D. A. Zhou, X. W. et. al. *J. Phys.: Condens. Matter* **17** 6123-6137. (2005)
- [1.35] Ping, J. G., Ruda, H. E. *J. Appl. Phys.* **75**, 10. (1994)
- [1.36] Woolf, D. A., Westwood, D. I., Williams, F. H. *Appl. Phys. Lett.* **62** (12), 1993.
- [1.37] Yang, K., Schowalte, P. *Appl. Phys. Lett.* **60** (15), 1992
- [1.38] Woolf, D. A., Thorton, J. M. C. *Applied Surface Science* **123/124**. 115-119 (1998).
- [1.39] V.P. LaBella, D.W. Bullock, C. Emery, Z. Ding, P.M. Thibado, *Appl. Phys. Lett.* **79** (2001) 3065.
- [1.40] Hilton, J.L., Schultz, B.D., McKernan, S., Palmstrom, C.J. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 3145 (2004)
- [1.41] D. Komamiya, J. Okabayashi, J. Yoshino. *J. Cryst. Growth* **311** (2009) 2135
- [1.42] Hilton, J. L., Schultz, B. D., Palmstrom, C. J. *J. Appl. Phys.* **102**, 63513 2007.
- [1.43] Chanda, A., Lenka, H. P., Chacko, J. *Jor. Supercond Nov Magn.* **22**, 401-407 (2009)
- [1.44] OKoskelo, J., Räisänen, F., et. al. *Sci. Technol.* **24** (2009) 045011 (5pp)
- [1.45] D. Burger, S. Q. Zhou, J. Grenzer, H. Reuther, W. Anwand, V. Gottschalch, M. Helm, H. Schmidt, *Nucl. Instr. & Meth. Phys. Res. B* **267** (2009) 1626
- [1.46] C.H. Chen, H. Niu, H. H. Hsieh, C. Y. Cheng, D. C. Yan, C. C. Chi, J.J. Kai and S.C. Wu, *J. Magn. Magn. Mater.* **321** (2009) 1130
- [1.47] O. Koskelo, J. Raisanen, F. Tuomisto, J. Sadowski, *Semicond. Sci. & Technol.* **24** (2009) 045011
- [1.48] R. Jakiela; A. Barcz; E. Wegner; A. Zagojski. *Journal of Alloys and Compounds* **423** (2006) 132–135
- [1.49] C. J. Palmstrom. Epitaxy of Dissimilar Materials. *Annu. Rev. Mater. Sci.* 1995. **25**: 389-415.
- [1.50] Däweritz, L. *Rep. Prog. Phys.* **69** (2006) 2581
- [1.51] Sadowski, J., Kanski, J., et. Al. *Appl. Surf. Sci.* **166** 2000. 247–252
- [1.52] W. Z. Wang, J. J. Deng, J. Lu, B. Q. Sun, X. G. Wu, and J. H. Zhao, *J. Appl. Phys.* **105** (2009) 053912

- [1.53] Y. Hwang, J. Choi, S. C. Hong, S. Cho, S. H. Han, K. H. Shin, M. W. Jung, *Phys. Rev. B* **79** (2009) 045309.
- [1.54] T. Jungwirth, J. Sinova, J. Mašek, J. Kučera, A. H. MacDonald, *Rev. Mod. Phys.* **78** (2006) 809.
- [1.55] Thorpe, S. D., F. Arciprete, et al. (2009). *Superlattices and Microstructures* **46**(1-2): 258-265.
- [1.56] J. L. Hilton, B. D. Schultz, S. McKernan, S. M. Spanton, M. M. R. Evans, C. J. Palmstrøm, *J. Vac. Sci. Technol. B* **23**, 1752 (2005)
- [1.57] S. Colonna, E. Placidi, F. Ronci, A. Cricenti, F. Arciprete, A. Balzarott, *Journal of Appl. Phys.* **109**, 123522 (2011)
- [1.58] K. W. Edmonds, P. Bogusławski, K. Y. Wang, R. P. Campion, S. N. Novikov, N. R. S. Farley, B. L. Gallagher, C. T. Foxon, M. Sawicki, T. Dietl, M. Buongiorno Nardelli, J. Bernholc. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 037201 (2004)
- [1.59] T.-L. Lee, C. Bihler, W. Schoch, W. Limmer, J. Daeubler, S. Thieß, M. S. Brandt, J. Zegenhagen, *Phys. Rev. B* **81**, 235207 (2010)
- [1.60] J Adell, I Ulfat, L Ilver, J Sadowski, K Karlsson, J Kanski, *J. Phys.: Condens. Matter* **23** (2011) 085003
- [1.61] K. Lawniczak-Jablonska, J. Libera, A.Wolska, M. T. Klepka, R. Jakiela, J.Sadowski. *Radiation Physics and Chemistry* **78** (2009) S80

2. SUPERFÍCIES E INTERFACES: FUNDAMENTOS E TÉCNICAS

Um requisito essencial para o estudo de superfícies (metálicas, isolantes e semicondutoras) é sua preparação, evitando a presença de contaminantes e impurezas. Além disso, é necessária a estabilização das chamadas reconstruções superficiais características de cada material.

O ambiente UHV de um sistema MBE e as técnicas in situ RHEED, XPS e STM são hoje as facilidades mais comumente utilizadas para este fim. Descrevemos nesse capítulo os fundamentos teóricos do estudo de superfícies e interfaces, o mecanismo de reconstrução superficial.

Os próximos capítulos descreverão o sistema MBE, as técnicas RHEED e XPS instaladas no LSI e a técnica de difração de raios X.

2.1 *Energia livre de superfície*

Para descrevermos a geometria de superfícies, interfaces e filmes finos, é importante fazer a diferenciação entre morfologia e estrutura de um sistema.

Ao descrever a morfologia de um sólido cristalino, estamos falando de seu perfil ou forma do ponto de vista macroscópico. Já a estrutura do sólido, diz respeito a uma visão microscópica, atômica. A estrutura é usualmente utilizada para descrever arranjos geométricos dos átomos e suas posições relativas no espaço [2.1].

A distinção entre os dois termos, no entanto, não é tão clara. No estudo de interfaces, por exemplo, é necessário utilizar tanto uma abordagem macroscópica quanto uma abordagem atômica.

A Figura 2.1 a seguir mostra uma interface sólido-vapor. Através da interface, o sólido mantém-se em equilíbrio termodinâmico com o vapor. A interface possui espessura t cujos valores são de ordem atômica, podendo atingir de 2 a 100 Å, dependendo do sistema.

Através da interface, todas as quantidades físicas tem seus valores variando gradativamente do sólido até o vapor (como a densidade, que varia de ρ_s até ρ_v).

Todas as grandezas termodinâmicas, como temperatura, potencial químico, energia livre, entre outras, podem ser definidas para o sistema apresentado na Figura 2.1. Porém, para a grandeza pressão, devemos ser um pouco mais cuidadosos.

No interior do sólido homogêneo, as forças por unidade de área são constantes para todas as direções; já na região de interface isso não ocorre. Essa quebra de simetria dá origem a um termo que chamaremos de energia de superfície.

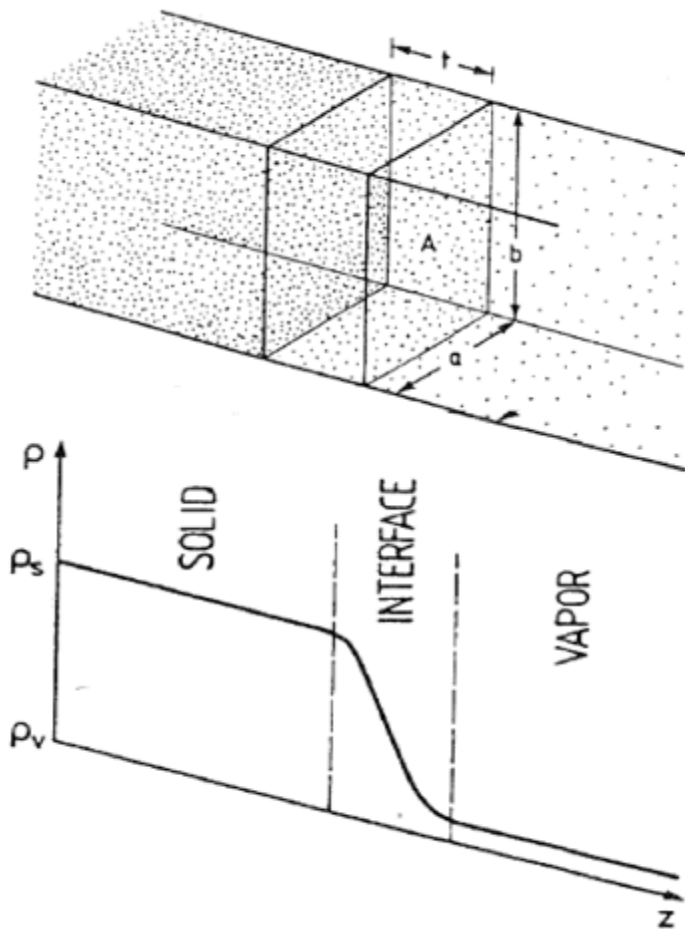


Figura 2.1 – Ilustração esquemática de uma interface sólido-vapor. Na região da interface existe um gradiente de densidade. Reproduzido da Ref. [2.1].

Na região da interface, a pressão p assume o mesmo valor para qualquer plano paralelo ao plano da interface de área A . Ao analisarmos qualquer plano perpendicular ao referido plano da interface, de área bt , a força através dessa área, em geral, não será pbt , mas apresentara uma

pequena diferença. Vamos escrever essa força perpendicular ao plano de área bt como:

$$f_{\perp} = pbt - \gamma b \quad 2.1$$

Em que γ é o que definiremos como energia livre de superfície.

Admitindo um certo volume V^S da região interfacial dado pela superfície de área A e interface de espessura t ; vamos considerar, mantendo o conteúdo material constante, uma pequena mudança no volume, $V^S + dV^S$, obtida pela mudança da área, em $A + dA$, e da espessura, em $t + dt$.

O trabalho total (w) pelas diferentes forças que atuam durante o processo de variação de volume é dado por:

$$W = -pAdt - (pt - \gamma)dA$$

$$W = -p(Adt + tdA) + \gamma dA$$

$$W = -pdV^S + \gamma dA \quad 2.2$$

Esse termo toma lugar do termo $-pdV$ que teríamos para o caso de uma região homogênea do bulk.

A energia livre de Helmholtz para uma região homogênea do sólido é:

$$dF = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad 2.3$$

Para a região da interface teremos:

$$dF^S = -S^S dT - pdV^S + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i^S \quad 2.4$$

Em que T é a temperatura, S é a entropia, μ é o potencial químico e n o número de elementos na interface.

Para integrar a equação acima, usaremos a propriedade da homogeneidade ao longo da interface. Se alterarmos o volume da interface dV^S cortando uma dada porção da borda, o volume que permanece estará estruturado exatamente como o sistema original (exceto pela redução em extensão). Escolhendo um parâmetro η arbitrário e utilizando as relações $dV^S = -V^S d\eta$; $dA = A d\eta$; $dn_i^S = n_i d\eta$ com $dT = 0$; podemos escrever a equação (2.4) como:

$$dF^S = -d\eta \left(-pV^S + \gamma A + \sum_i \mu_i n_i^S \right) \quad 2.5$$

Da condição imposta pela inserção do parâmetro η , podemos concluir que:

$$dF^S = -F^S d\eta \quad 2.6$$

Comparando as equações (2.5) e (2.6) temos:

$$F^S = -pV^S + \gamma A + \sum_i \mu_i n_i \quad 2.7$$

A equação 2.7 é o análogo em região de interface para a energia livre de Gibbs de um meio homogêneo:

$$G = \sum_i \mu_i n_i = F + pV \quad 2.8$$

A mesma quantidade definida para a superfície é:

$$G^S = \sum_i \mu_i n_i^S = F^S + pV - \gamma A \quad 2.9$$

Diferenciando a equação 2.9 e substituindo em 2.4 podemos obter a variação da energia livre de Gibbs da superfície.

$$dG^S = S^S dT + V^S dp - A d\gamma + \sum_i \mu_i dn_i^S \quad 2.10$$

Assim, a partir das equações 2.4, 2.7 e 2.9, a energia de superfície pode ser interpretada como um excesso de energia livre por unidade de área. A energia livre de superfície é o trabalho reversível de formação de uma unidade de área de superfície ou interface em volume, temperatura, potencial químico e número de moléculas/átomos constantes.

Dada uma estrutura cristalina em ultra alto vácuo, para que um novo pedaço de superfície seja gerado mantendo o volume e o número de constituintes constante, há certo custo energético. Ligações entre átomos vizinhos devem ser quebradas para expor novos átomos ao vácuo. A formação de defeitos superficiais, bem como de degraus, também estão envolvidos na formação de novas áreas superficiais. Todos os efeitos contribuem para um excesso de energia de superfície γ .

Nos materiais cristalinos, muitas das propriedades superficiais dependem da orientação considerada. Em particular, dependendo da orientação cristalográfica identificada pelos índices de Miller (hkl), mais ou menos ligações serão quebradas para a formação de novas superfícies.

Assim, para estruturas cristalinas, a energia de superfície γ depende fortemente da orientação particular da superfície, seja como função dos índices de Miller $\gamma(hkl)$ ou de uma normal da superfície $\gamma(n)$.

A partir dos requisitos de mínimos de energia livre, obtemos as condições necessárias para que seja determinada a forma macroscópica da matéria sólida em temperatura constante com potencial químico e volume fixo:

$$\int_A \gamma(n) dA = \text{mínimo} \quad 2.11$$

A superfície de um sólido cristalino no vácuo é geralmente definida a partir da superfície propriamente dita até a profundidade aproximada de cerca de 3 camadas atômicas. Essas 3 camadas vão diferir significativamente do volume massivo do sólido. Um sólido cristalino é, em geral, usado como substrato [2.2] de um filme fino.

2.2 Reconstrução superficial

Uma superfície pode ser perfeitamente limpa ou conter átomos depositados ou incorporados a ela. A quebra de simetria entre o sólido cristalino no meio em que se encontra dá origem a uma condição bastante importante para o estudo de uma superfície.

Os átomos na superfície ou próximos dela, não seguem o mesmo arranjo e ordem que o volume massivo. A ausência de vizinhos mais próximos em um lado; pode deixar átomos superficiais com ligações livres pendentes (*dangling bonds*) e, portanto, energeticamente instáveis. A estabilidade é restabelecida pelo rebaixamento da energia de superfície através do rearranjo dos átomos superficiais [2.3].

Quando o rearranjo dos átomos da superfície em relação ao sólido volumétrico visando a re-estabilização energética se dá por simples compressão (ou extensão) das primeiras ou últimas regiões intercamadas, o mecanismo é conhecido como relaxação.

Na relaxação, há um encolhimento das distâncias interplanos entre a primeira e a segunda camada atômica. Para entender a razão desse encolhimento, podemos imaginar a superfície como um estado intermediário entre o *sólido cristalino* e uma molécula diatômica, na qual as distâncias entre

átomos são muito menores do que no *sólido cristalino*. Uma importante característica da relaxação é o fato de que a periodicidade paralela a camada atômica superficial é a mesma em relação ao *volume massivo*.

O mecanismo de relaxação ocorre normalmente com metais, nos quais as ligações são mediadas por um gás de elétrons, com caráter direcional fraco ou inexistente [2.4].

Já no caso dos não metais e dos semicondutores, o mecanismo de rearranjo e re-estabilização energética dos átomos da superfície, ocorre mecanismo conhecido como reconstrução superficial.

Na reconstrução superficial, os átomos da superfície podem ser estabilizados através da combinação com átomos de outras substâncias, como oxigênio, formando óxidos. Isso pode ocorrer espontaneamente ou de modo intencional [2.3].

Em ambiente de ultra alto vácuo, livre de óxidos e quaisquer outros agentes externos, os átomos da superfície reagem entre si e passam a ocupar novas posições que não seguem necessariamente a orientação do *volume* [2.5].

A reconstrução ocorre em consequência do rompimento das ligações covalentes ou iônicas na superfície. Os átomos da superfície, então, se agrupam em fileiras com espaçamentos alternadamente maiores e menores em relação ao *volume*.

A Figura 2.2 exibe ilustrações esquemáticas em visão transversal dos mecanismos de rearranjo superficial mostrando a diferença entre a relaxação e a reconstrução superficial.

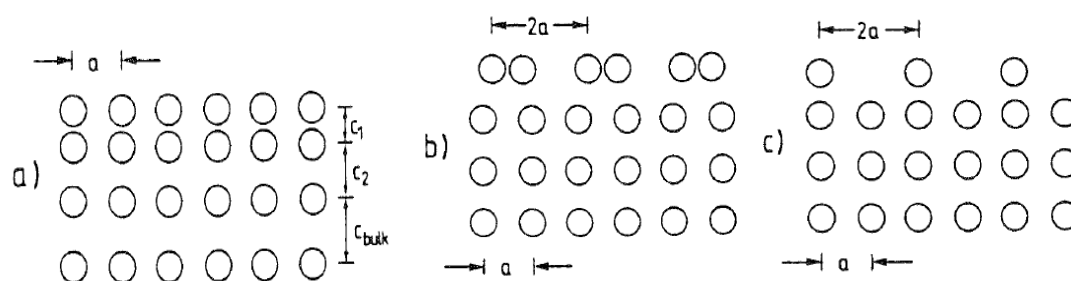


Figura 2.2 – Ilustração esquemática em visão transversal dos mecanismos de rearranjo superficial. a) Relaxação da primeira camada atômica normal à superfície. b) Reconstrução da primeira camada atômica com o dobro da

periodicidade, 2a. c) Reconstrução por ausência de fileiras em que existe ausência de átomos na primeira camada atômica.

As superfícies reconstruídas apresentam-se, em geral, como um arranjo diferente dos átomos das superfícies não reconstruídas, mas sempre guardando uma relação com a geometria original. Deste modo, os vetores base do novo arranjo atômico estão diretamente relacionados aos vetores base da superfície não reconstruída.

A notação normalmente utilizada na literatura reflete esta relação de modo bastante simples [2.6]. Sendo a_r e b_r , vetores base de uma superfície reconstruída, a reconstrução é notada como reconstrução $(n \times m)R\Phi$.

Em que m e n são números reais tais que:

$$n = \frac{|a_r|}{|a|} \text{ e } m = \frac{|b_r|}{|b|} \quad 2.12$$

E, também, R é a rotação de um ângulo Φ de a_r em relação à a .

Enquanto nas superfícies não reconstruídas temos os átomos na estrutura superficial de acordo com a projeção da estrutura do *sólido*, no caso de uma reconstrução superficial, a re-estabilização dos átomos pode originar novas células primitivas na superfície.

2.3 Reconstrução de superfícies do GaAs (100) e (111)

O GaAs é um semicondutor de estrutura tipo zincoblenda com parâmetro de rede de 5,654Å e *band gap* de 1,42 eV. A Figura 2.3 exibe estrutura cristalina do GaAs e um corte em seção transversal dessa estrutura ao longo da direção [001] mostrando que o cristal é composto por planos alternados de Ga e As separados por 1,41 Å.

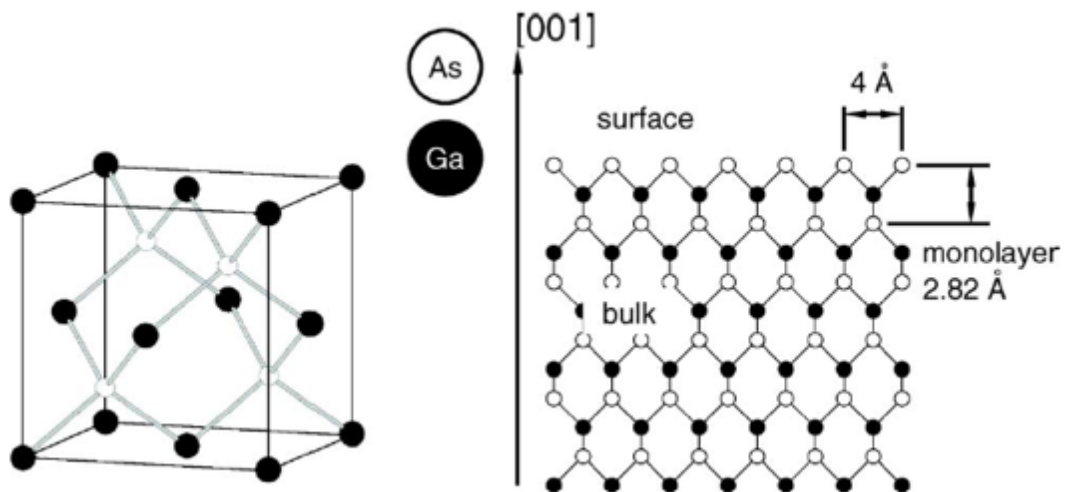


Figura 2.3 – Estrutura do GaAs (esquerda). O espaçamento de 4Å refere-se a superfície não reconstruída (direita). Reproduzido da Ref. [2.7].

A Figura 2.4 mostra um diagrama de fase das diferentes reconstruções superficiais observadas para o GaAs (100). Transformações de fase ocorrem entre 400°C e 700°C. Em baixas temperaturas, o GaAs (100) apresenta reconstrução rica em arsênico do tipo c(4x4), onde c indica ser centrada.

Mantendo constante o fluxo de As_4 e aumentando a temperatura gradativamente, a superfície evolui para uma reconstrução (2x4) e depois para (2x1). Essas transições são reversíveis e também podem ser alteradas pela mudança do fluxo de As_4 .

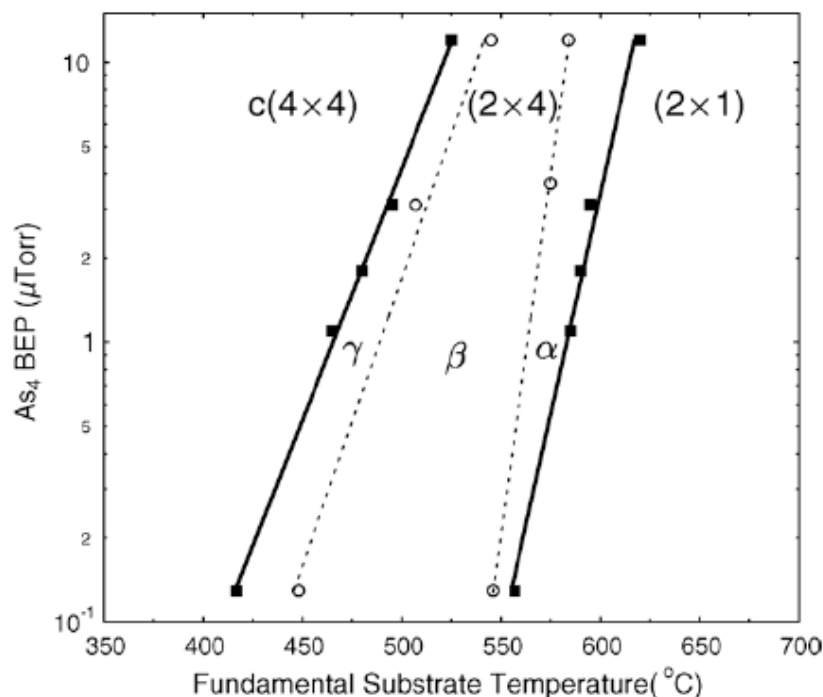


Figura 2.4 – Diagrama de fase das reconstruções de superfície do GaAs (100) sob fluxo de As_4 . Reproduzido da Ref. [2.7]

A mudança da periodicidade dos padrões RHEED possibilita a identificação do tipo de reconstrução, conforme ilustra a Figura 2.5.

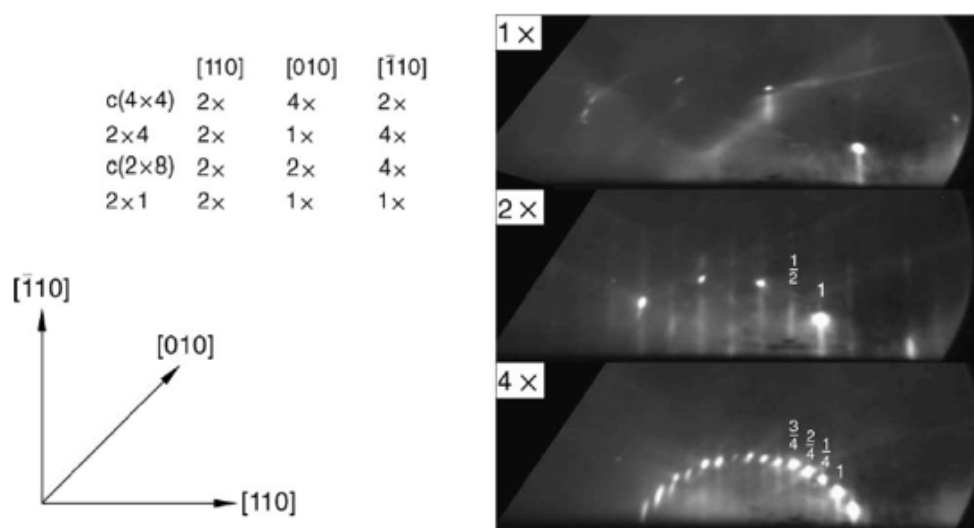


Figura 2.5 – Exemplos de reconstruções e padrões RHEED exibindo periodicidades $1 \times$, $2 \times$ e $4 \times$ na superfície GaAs (100). À esquerda, Tabela de reconstruções com as periodicidades ao longo dos eixos cristalográficos indicado. À direita, padrões RHEED exibindo as raia de difração associadas às periodicidades correspondentes. Reproduzido da Ref. [2.7].

A Figura 2.6 mostra a existência de 3 modelos (a, b e c) propostos para a reconstrução superficial do GaAs (100) c(4x4). O excesso de As na superfície liga-se a outros átomos de As que terminam a superfície formando estruturas de dímeros.

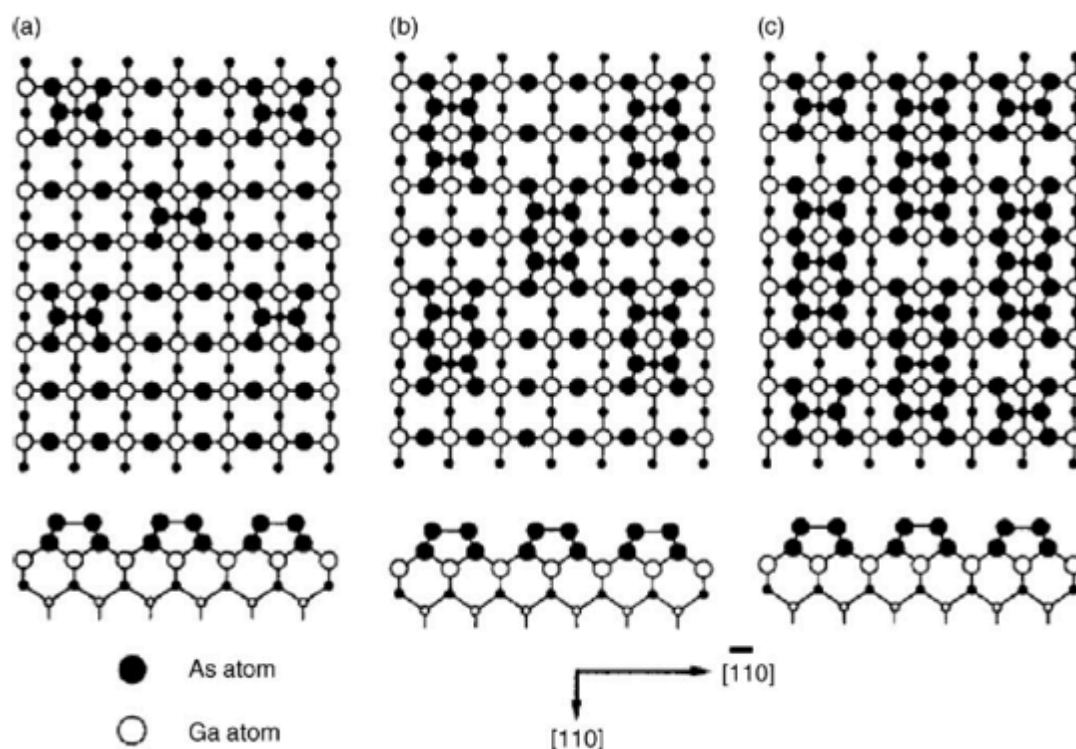


Figura 2.6 – Reconstrução da superfície do GaAs (100) reconstruída c(4x4), segundo três modelos em visão superior e lateral. Reproduzido da Ref. [2.7]

A superfície do GaAs (100) reconstruída (2x4) apresenta 4 tipos de arranjos: γ , β_1 , β_2 e α ; que são diferenciados pela geometria das ligações do As. A Figura 2.7 mostra esses diferentes arranjos segundo os planos de visão superficial e lateral.

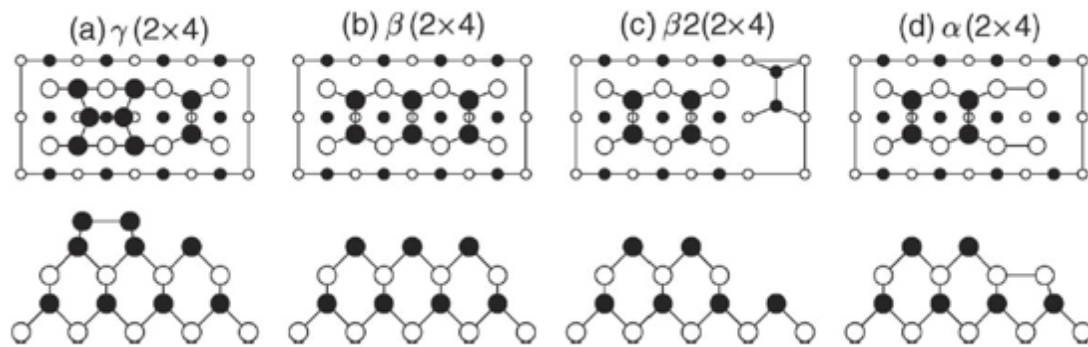


Figura 2.7 – Diferentes arranjos superficiais do GaAs (100) reconstruído (2x4). Reproduzido da Ref. [2.7]

Apesar do grande número de artigos publicados (conforme artigos citados na revisão feita por LaBella et. al. [2.7]) sobre as reconstruções superficiais do GaAs (100), não existe tão grande número de publicações para o caso das reconstruções da superfície GaAs (111).

As Figuras 2.8 e 2.9 mostram diagramas de fases das diferentes reconstruções superficiais para o GaAs (111)A e GaAs (111)B sob fluxo de As_4 para temperaturas entre 400°C e 700°C.

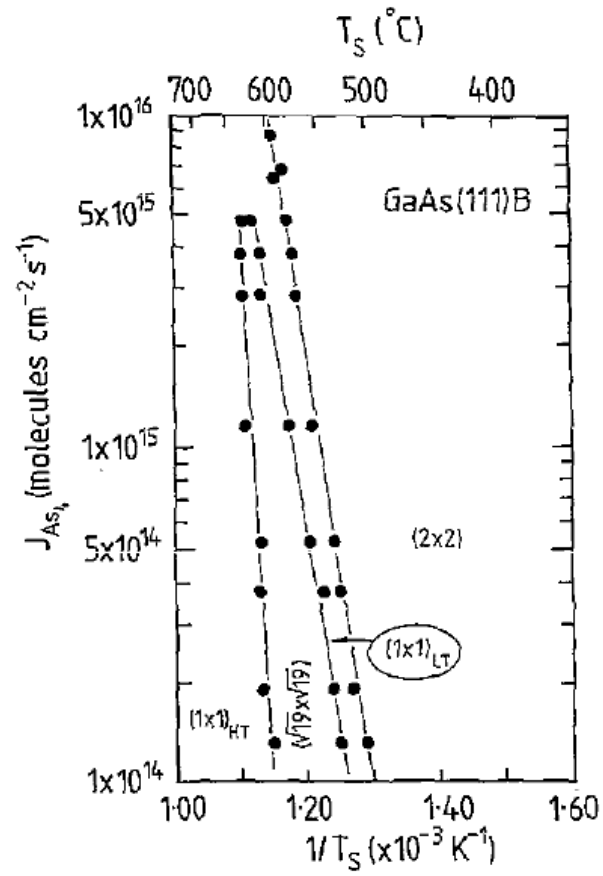


Figura 2.8 – Diagrama de fase das reconstruções de superfície do GaAs (111)B sob fluxo de As_4 . Reproduzido da Ref. [2.8]

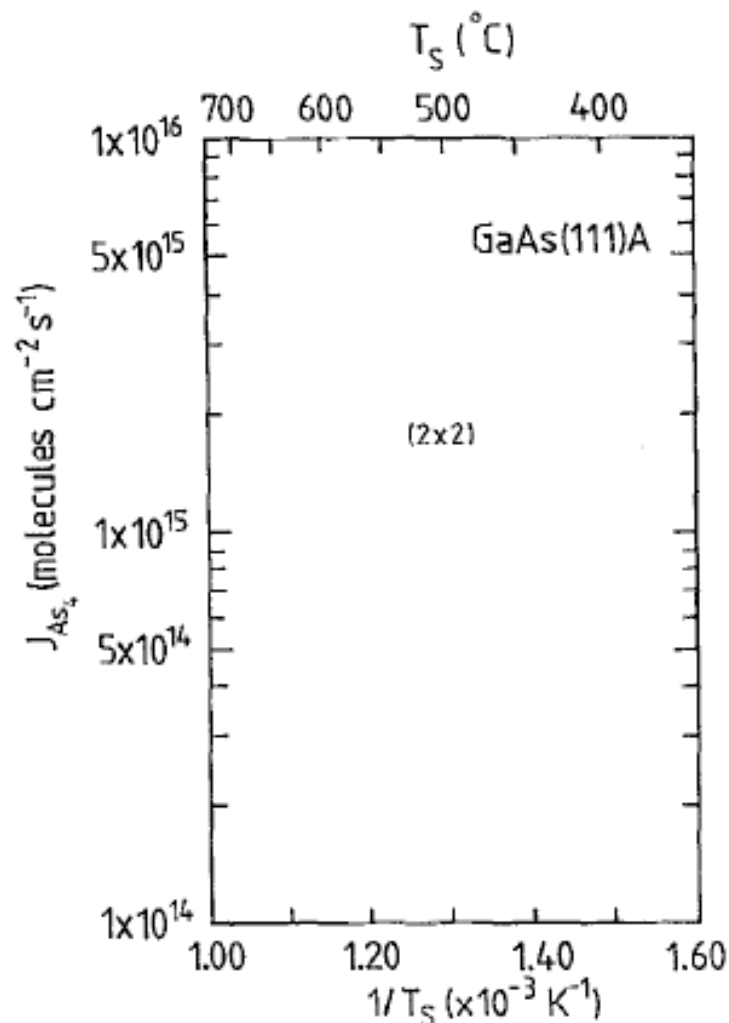


Figura 2.9 – Diagrama de fase das reconstruções de superfície do GaAs (111)A sob fluxo de As_4 . Reproduzido da Ref. [2.8]

Após a remoção da camada de óxidos, em aproximadamente 600°C, a superfície GaAs (111)A, terminada em Ga, apresenta uma reconstrução do tipo (2x2). Esse padrão de reconstrução persiste nessa superfície mesmo para grandes variações de fluxo de As_4 e também de temperatura. A razão dessa estabilidade ainda não é completamente compreendida [2.8].

A superfície GaAs (111)B, terminada em As, apresenta um padrão $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})$ logo após a remoção de óxidos a 600 °C. Quando resfriada à 550°C sob fluxo constante de As_4 , a superfície GaAs (111)B apresenta uma transição do padrão $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})$, para um padrão, referido como de baixa temperatura, (1x1)LT (*Low Temperature* – LT).

Se aquecida à 630°C sob fluxo constante de As₄, a superfície apresenta uma transição do padrão ($\sqrt{19} \times \sqrt{19}$) para um padrão, referido como de alta temperatura, (1x1)HT (*High Temperature* – HT).

Abaixo de 520°C, a reconstrução encontrada para o GaAs (111)B é (2x2), onde se estabilizam vacâncias de Ga.

As reconstruções do GaAs (111)B podem também ser diferenciadas quanto ao nível de recobrimento de As adsorvido quimicamente na superfície, identificado por θ . Segundo Yang [9], $\theta_{(2 \times 2)} > \theta_{(1 \times 1)LT} > \theta_{(\sqrt{19} \times \sqrt{19})} > \theta_{(1 \times 1)HT}$.

Referências

- [2.1] Lüth, H. *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*. Springer. 4th edition. 2001.
- [2.2] Kittel, C. *Introduction to solid state physics*. 8^a edition. Wiley. 2005.
- [2.3] LAS-INPE. Reconstruções Superficiais. Disponível em: <<http://www.las.inpe.br/~cesar/Infrared/reconst.htm#reconst>>. Acesso em: Julho/2011.
- [2.4] Springholz, G. *Molecular Beam Epitaxy and in situ Reflection High-Energy Electron Diffraction of IV-VI Semiconductor Heterostructures*. Linz-Auhof. 1994.
- [2.5] Herman, M. A.; Sitter, H. *Molecular Beam Epitaxy*. vol. 7 of Springer Series in Material Science. Springer. 1989.
- [2.6] Wood, E.A. *Journal of Applied Physics*. **35(4)**: p. 1306. 1964.
- [2.7] LaBella V. P., Krause, M. R., Zhao, D., Thibado, P. M. *Surface Science Reports* **60** 1–53. 2005.
- [2.8] Woolf, D. A., Westwood, D. I., Williams, F. H. *Appt. Phys. Lett.* **62** (12), 1993.
- [2.9] Yang, R., Wu, Y., et. al. *Jornal of Semiconductors*. **31**. (11). 2010.

3. Técnica da Epitaxia de Feixe Molecular (MBE)

A Epitaxia de feixe Molecular (*Molecular Beam Epitaxy* – MBE) é uma técnica versátil para crescimento de finas estruturas cristalinas de um material sobre superfícies cristalinas de outro material feitas de semicondutores, metais ou isolantes. Nesse texto usaremos a sigla MBE tanto para referenciar a técnica em si, como para o equipamento experimental. No MBE, filmes finos cristalizam via reações entre os feixes moleculares e a superfície do substrato mantida em ambiente de ultra alto vácuo.

A taxa de crescimento típica de 1µm/h (1 monocamada por segundo) é pequena o suficiente para garantir que exista migração superficial das espécies depositantes. Essas baixas taxas de deposição requerem uma câmara de melhor vácuo (ultra alto vácuo, $P < 10^{-9}$ mbar) para atingir os mesmo níveis de impureza de outras técnicas de deposição. Os átomos e/ou moléculas no feixe molecular estão em um regime de fluxo onde as probabilidades de colisão entre molécula-molécula são inferiores às probabilidades de colisão molécula-parede.

Outra condição que distingue a técnica MBE de outras técnicas de deposição em vácuo é o controle preciso sobre os fluxos atômicos e condições de crescimento. Aliado a isso, a possibilidade de monitoramento do crescimento *in situ* via RHEED e XPS conferem à técnica MBE vantagens únicas.

O equipamento MBE é constituído de uma câmara de crescimento de ultra alto vácuo (*Ultra High Vacuum* – UHV) (pressão menor do que 10^{-9} mbar) contendo 2 células de evaporação tipo Knudsen (elementos puros: Ga e Mn) com fontes de alimentação e controladores eletrônicos. As células possuem um sistema de obturadores (*shutters*) individuais, além de um *shutter* geral.

O sistema de vácuo consiste de um painel de resfriamento criogênico a nitrogênio líquido e de uma bomba iônica com poços de sublimação de titânio, com suas respectivas fontes de alimentação e controladoras. O sistema inclui ainda medidores de ionização de filamento quente tipo Bayard-Alpert.

O acoplamento UHV do sistema de crescimento MBE com o sistema de espectroscopia de fotoelétrons (ESCA VG 3000 da Microtech) permite realizar o monitoramento do crescimento de camadas, através das técnicas de RHEED e XPS *in situ* mediante transferência em UHV da câmara de crescimento MBE para câmara de análise XPS e vice-versa.

Devido à rapidez de contagem do conjunto de analisadores de energia (tipo channeltrons) do espectrômetro do ESCA, é possível coletar espectros XPS de níveis de energia das camadas eletrônicas internas (ditas de caroço) dos diversos elementos químicos e também acessar a região de energia da banda eletrônica de valência com uma resolução em energia de 800 meV. As fontes de raios X disponíveis no ESCA para promover a excitação eletrônica são de Al e Mg.

Na Figura 3.1 é mostrada uma imagem do sistema MBE instalada no laboratório LSI. Nessa imagem vemos o braço manipulador, que permite ajustar a posição do porta-amostras no interior da câmara em três eixos (x, y e z), além do ângulo em relação ao eixo do braço θ e do ângulo de rotação ϕ da amostra em torno de seu próprio eixo. Também é possível observar na mesma imagem a forma como é inserido o sistema de análise RHEED à câmara MBE.

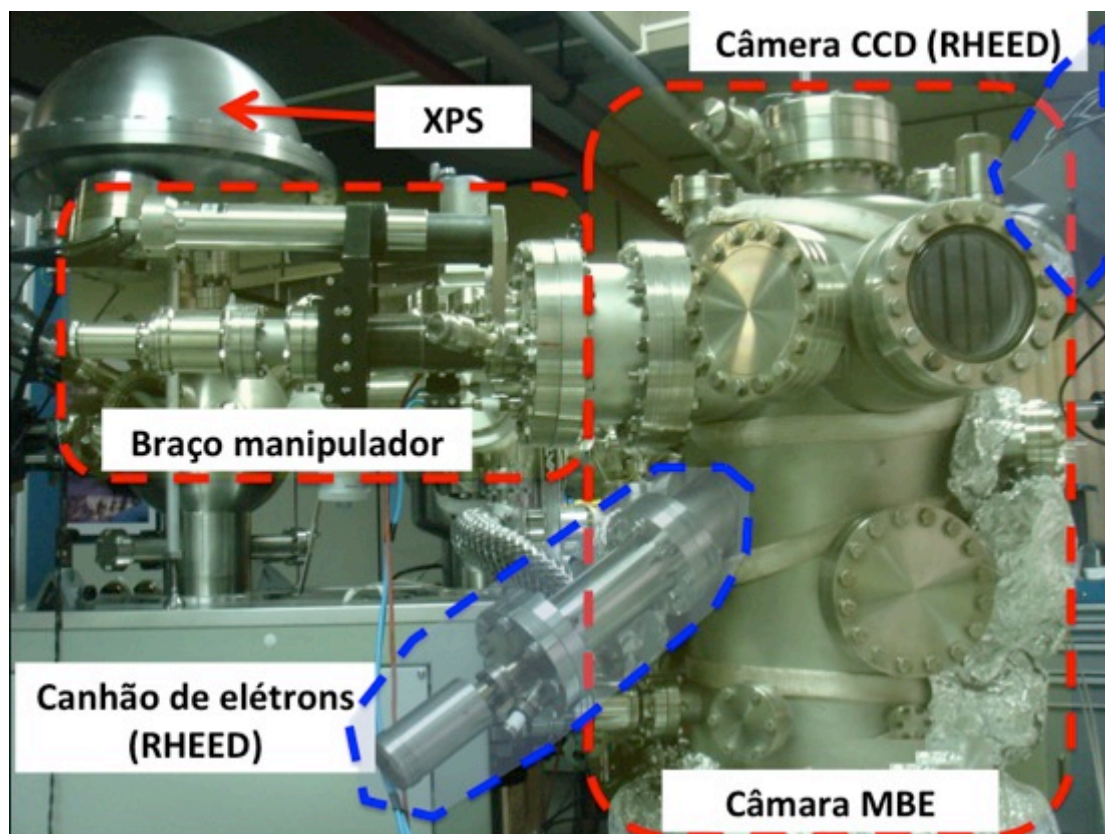


Figura 3.1 – Visão lateral da câmara MBE com o sistema RHEED e, ao fundo, o sistema ESCA3000.

A Figura 3.2 mostra de forma ilustrativa um corte lateral da câmara MBE mostrando a configuração geométrica das células de evaporação em relação ao porta amostras que é sustentado pelo braço manipulador.

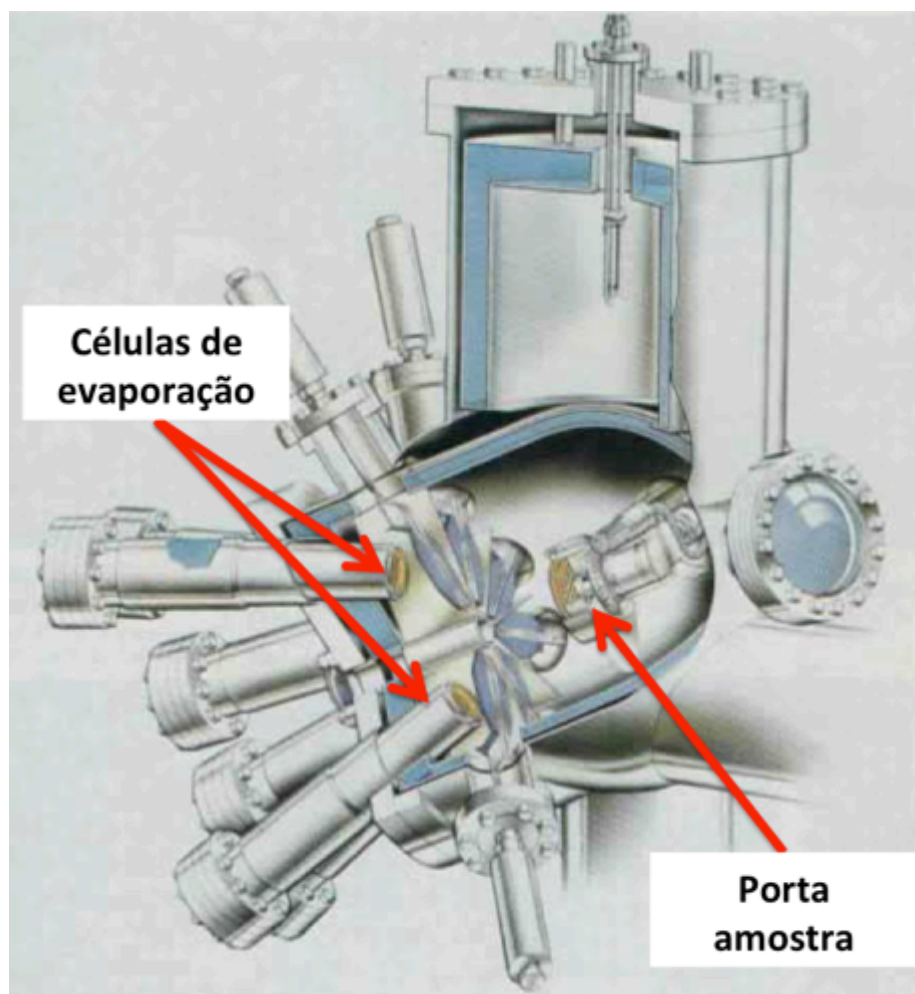


Figura 3.2 – Ilustração em corte da câmara MBE. A amostra está concêntrica com os eixos das células de evaporação. Reproduzido da Ref. [3.1]

A evaporação do material depositante é controlada pela abertura e fechamento de obturadores, conforme ilustra a Figura 3.3. Além desse obturador geral mostrado, o sistema MBE contido no LANSER conta também com obturadores individuais para cada célula evaporadora.

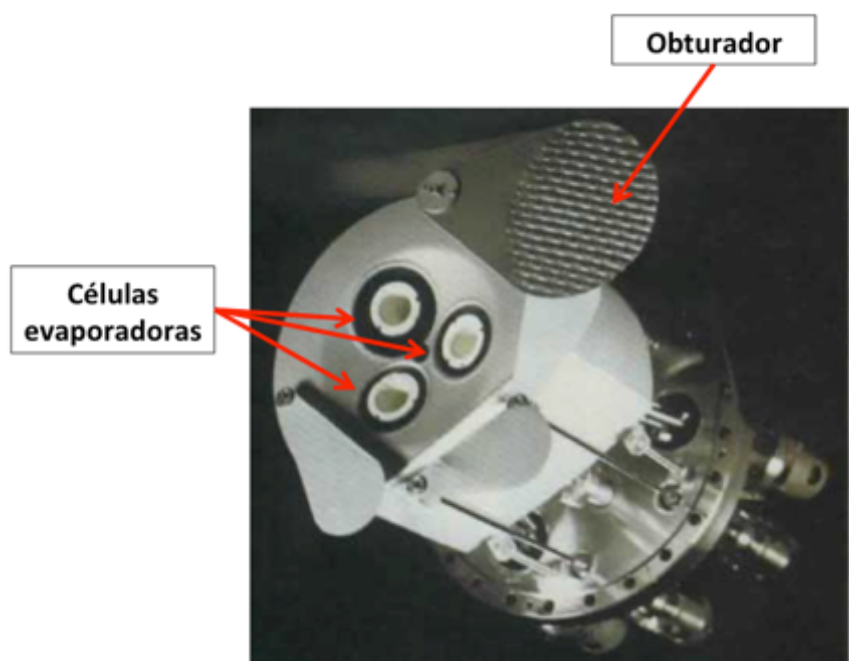


Figura 3.3 – Obturador geral das células evaporadoras. Reproduzido da Ref. [3.1]

A amostra sobre a qual será feita o depósito possui um sistema de aquecimento por filamento de tântalo instalado no receptáculo do porta amostra com um sensor de temperatura tipo termopar. Este forno possui um controlador tipo PID e permite a realização de crescimentos e recozimentos térmicos em temperaturas de até 900 °C.

A taxa de espécies depositantes que atinge a superfície da amostra, ou simplesmente o fluxo, pode ser determinada pela seguinte relação, derivada da equação de Knudsen [3.1] para evaporação:

$$I_A = 1,118 \cdot 10^{22} \cdot \frac{p \cdot A_e}{r_A^2 \sqrt{M \cdot T}} \quad 3.1$$

Em que p é a pressão em Torr, A_e é a área do orifício do cadinho da célula de evaporação, r_A é a distância do orifício da célula de evaporação ao substrato, M é o peso molecular do material a ser evaporado e T é a temperatura de evaporação (unidades no CGS).

A interação das espécies depositadas com a superfície, que tem por estágio final a formação de camadas epitaxiais, é complexa e envolve

diversos processos físico-químicos dependentes da estrutura cristalográfica do substrato, bem como, das espécies contidas nos feixes moleculares.

A Figura 3.4 ilustra os principais processos que ocorrem na região de fronteira entre a superfície sólida do substrato, ou filme já incorporado, e a região de intersecção dos feixes moleculares.

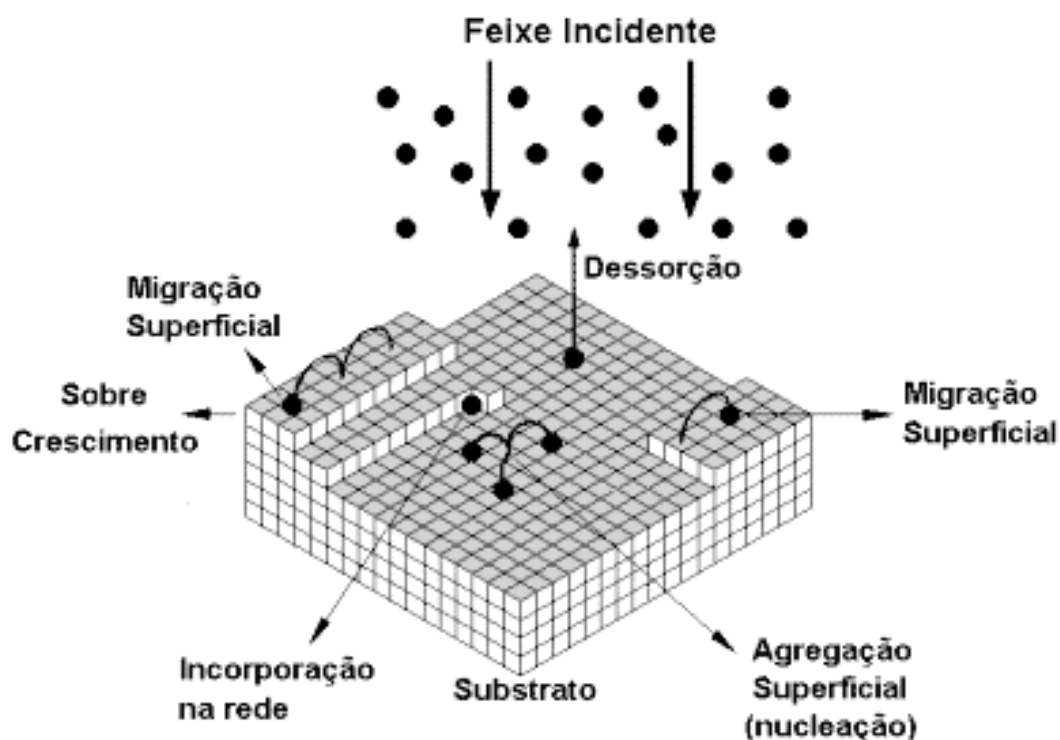


Figura 3.4 – Processos que ocorrem durante a deposição por MBE. (a) Adsorção da partícula incidente na superfície do substrato; (b) Migração superficial e dissociação da molécula adsorvida; (c) Incorporação dos átomos constituintes na rede cristalina do substrato ou da camada já crescida; (d) Dessorção térmica das partículas não incorporadas. Reproduzido da referência [3.2].

Quando um material é depositado sobre um substrato e encontra-se em equilíbrio com sua fase de vapor, podemos identificar tipicamente três situações de equilíbrio (modos de crescimento).

A seguir, são descritos brevemente os três modos de crescimento básicos.

3.1 Equilíbrio de Volmer-Weber (VW)

Esta situação de equilíbrio é caracterizada pela formação de pequenas “ilhas” que, a rigor, constituem cristais tridimensionais em contato com o substrato. O restante do substrato encontra-se desprovido de uma fase condensada. Nesta situação de equilíbrio temos tipicamente uma fraca adesão entre o material depositado e o substrato.

3.2 Equilíbrio de Frank-van der Merwe

Nessa situação de equilíbrio, o material depositado resulta em uma camada bidimensional que recobre o substrato. O crescimento é feito pela condensação de camadas sucessivas (camada por camada), porém essas mesmas podem apresentar estruturas diferentes dependendo da temperatura e do potencial químico. Nesse tipo de crescimento também são observadas relações epitaxiais entre substrato e material depositado.

Com intuito de depositar um material A no modo camadas por camadas (Frank van der Merwe) sobre outro material B, o material depositado deve molhar a superfície do substrato. Para que isso ocorra do ponto de vista termodinâmico, a energia da superfície por unidade de área da camada que está sendo depositada γ_A somada com a energia da interface por unidade de área γ_{int} , deve ser menor do que a energia livre do substrato por unidade de área γ_B ; i.e. $\gamma_A + \gamma_{\text{int}} < \gamma_B$ [3.4].

3.3 Equilíbrio de Stranski-Krastanov

Esse tipo de equilíbrio é uma situação intermediária entre Volmer-Weber e Frank-van der Merwe. Partindo de um substrato sem depósito, camadas bi dimensional de material são depositadas com o aumento da pressão de vapor. Quando o crescimento atinge certa saturação formando um número limitado de camadas, o material depositado formará cristais tridimensionais em contato com a última camada.

A Figura 3.5 ilustra de forma esquemática os três modos de crescimento descritos.

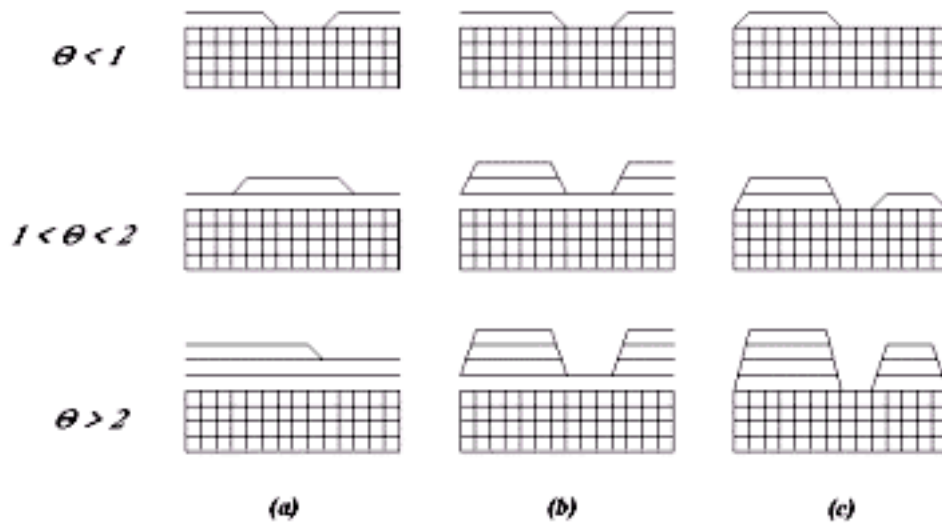


Figura 3.5 - Representação esquemática dos três modos de crescimento: (a) camada por camada ou modo de Frank-van der Merwe; (b) camada mais ilha ou modo de Stranski-Krastanov; (c) ilhas ou modo de Volmer-Weber. O parâmetro TETA representa a taxa de cobertura do substrato em termos de monocamadas. Reproduzido da Ref. [3.1]

Nesse trabalho, estaremos interessados no crescimento de Mn sobre superfícies reconstruídas de GaAs. Utilizaremos substratos comerciais de GaAs epi-ready com orientação (111) e com terminação superficial de átomos de As, chamado tipo B. Após a desorção térmica da camada óxida de proteção foram estabilizadas superfícies reconstruídas (1x1)_{HT} do GaAs(111)B.

Referências

- [3.1] Herman, M. A.; Sitter, H. Molecular Beam Epitaxy. vol. 7 of Springer Series in Material Science. Springer. 1989.
- [3.2] LAS INPE. Molecular Beam Epitaxy. Disponível em: <<http://www.las.inpe.br/~cesar/Infrared/mbe.htm>>. Acesso em julho de 2011.
- [3.3] Introdução ao MBE. Disponível em: <<http://www-personal.umich.edu/~wagnerr/IntroMBE.pdf>>. Acesso em julho de 2011.
- [3.4] C. J. Palmstrom. *Rev. Mater. Sci.* **25**:389-415, 1995.

4. A técnica RHEED

4.1 Introdução

A natureza ondulatória das partículas subatômicas como o elétron pode ser utilizada para analisar a estrutura de materiais cristalinos a partir de processos de espalhamento que incluem, por exemplo, interferência, reflexão e difração. Para a análise estrutural da superfície é interessante que não haja interação das partículas incidentes além de algumas camadas atômicas. A técnica descrita a seguir atende tais condições e é amplamente utilizada para caracterização e monitoramento da dinâmica de crescimento de filmes finos e ultra-finos.

A difração por elétrons refletidos de alta energia (acrônimo em inglês, RHEED - *Reflection High Energy Electron Diffraction*) é uma técnica de caracterização de superfícies que consiste na incidência rasante (os ângulos em relação à superfície que podem variar de 0° à 8°) de um feixe colimado de elétrons de alta energia (8 a 20 keV) sobre a superfície de um substrato, onde pode estar ocorrendo o crescimento de um depósito cristalino.

Essencialmente, as ondas de elétrons que sofrem difração pelos átomos da superfície interferem construtivamente em ângulos específicos de acordo com a estrutura do cristal e espaçamentos dos átomos na superfície da amostra para um determinado comprimento de onda dos elétrons incidentes. O conjunto de ondas eletrônicas originado por interferência construtiva pode ser detectado sobre um detector criando um padrão de difração.

Os padrões de difração dos elétrons que sofrem espalhamento na superfície e nas primeiras camadas atômicas imediatamente abaixo da superfície podem revelar informações sobre a superfície estudada. Embora a faixa de energia típica da técnica seja de 8 à 20 keV, é possível empregar a técnica para energias de 50 até 100 keV.

Devido ao pequeno poder de penetração, a técnica RHEED revela-se bastante sensível em relação à estrutura atômica das primeiras camadas da rede cristalina. Nessas condições, o espalhamento dos elétrons do feixe é dominado pela reflexão. Os elétrons submetidos a um único evento elástico

de difração sofrem o que é denominado de espalhamento cinemático, enquanto os elétrons submetidos a eventos múltiplos de difração perdem parte de sua energia nas suas interações no cristal.

Nesse trabalho extrairemos apenas informações dos elétrons difratados no regime cinemático que produzem os pontos, raios e anéis de maior intensidade nos padrões RHEED. A extração de informação dos elétrons difratados em regime dinâmico necessita técnicas de análise da intensidade difratada e modelagens mais complexas que, apesar de serem relatadas na literatura [4.1,4.2], não iremos tratar nessa dissertação.

A geometria do RHEED – incidência rasante do feixe – tem grande influencia sobre o padrão de difração observado e sua interpretação. Terraços e degraus atômicos, por exemplo, afetam tanto a forma quanto a intensidade do feixe difratado.

O aparato experimental da técnica RHEED consiste em um canhão de elétrons, uma tela de fósforo e uma superfície cristalina limpa. Canhões de elétrons comerciais podem focalizar feixes em uma tela em distâncias de 40 à 70 cm.

Essa geometria aberta, a restrição da penetração do feixe às primeiras camadas atômicas e a relativa simplicidade de implementação, faz do RHEED uma importante técnica para uso *in situ* com a técnica de crescimento epitaxial usando feixes atômicos no regime molecular, como a técnica MBE (*Molecular Beam Epitaxy*) utilizada nesse trabalho.

No LSI, o RHEED é acoplado à câmara de ultra-alto vácuo contendo atualmente duas células de evaporação (Ga e Mn) o que possibilita o acompanhamento em tempo real e *in situ* do crescimento de depósitos de Mn. O RHEED utilizado nesse trabalho é da fabricante Staib e opera com energias de 10 keV.

4.2 Breve Histórico

O primeiro uso da técnica RHEED foi feito por Nishikawa e Kikuchi em 1928 [4.3,4.4], quase que ao mesmo tempo em que a difração de elétrons foi descoberta por Davison e Germer [4.5,4.6]. Muitos experimentos foram realizados entre 1928 e 1932 com intuito de descrever a origem dos padrões de difração observados. Os detalhes essenciais desses padrões foram muito bem descritos através da teoria cinemática da difração. Dos anos 30 aos anos 40, o RHEED foi utilizado para descrever processos de oxidação de superfícies e de crescimento epitaxial.

A partir dos anos 70, Arthur e LePore [4.7], acoplaram o RHEED a uma câmara de crescimento de GaAs por epitaxia de feixe molecular. O estudo de Arthur sobre os tipos de reconstrução de superfície do GaAs (111)B ampliaram o potencial de uso da técnica. A partir de então, o RHEED é visto como uma técnica essencial para o crescimento de GaAs, bem como outros semicondutores e heteroestruturas epitaxiais, usando a técnica de epitaxia de feixe molecular. Padrões de difração RHEED permitem ainda acompanhar a desorção de óxidos nativos de substratos comerciais de GaAs do tipo *epiready* usados na preparação de amostras desse trabalho.

Na década de 80, trabalhos pioneiros de Harris *et al* [4.8], Wood [4.9], Neave *et al* [4.10], Van Hove [4.11] e Sakamoto *et al* [4.12] demonstraram que a oscilação da intensidade do RHEED pode ser usada para monitorar as taxas de crescimento de filmes.

Nos anos 90, alguns trabalhos contribuíram para o desenvolvimento da análise do espalhamento inelástico de elétrons. Em particular, revelaram que as perdas de energia não são significativas para análise da oscilação da intensidade do RHEED [4.1].

4.3 Origem do padrão RHEED

O comprimento de onda de De Broglie dos elétrons é dado por:

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad 4.1$$

Onde h é a constante de Planck e p é o momento linear dos elétrons.

Levando em conta as correções relativísticas para massa do elétron, obtemos:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0 \cdot e \cdot V} \left(1 + \frac{e \cdot V}{2m_0 \cdot c^2} \right)^{-1/2}} \quad 4.2$$

Em que e é a carga do elétron, m_0 sua massa de repouso e V o potencial de aceleração dos elétrons.

Na teoria cinemática da difração, o espalhamento de elétrons pode ser analisado da seguinte forma. Uma onda plana de comprimento de onda λ incide sobre a superfície de um sólido cristalino sob um ângulo rasante a superfície θ_i . A onda incidente é espalhada pelo arranjo espacial de pontos da rede cristalina. A figura a seguir mostra os vetores de onda incidente e espalhado; ambos pertencentes ao mesmo plano de átomos.

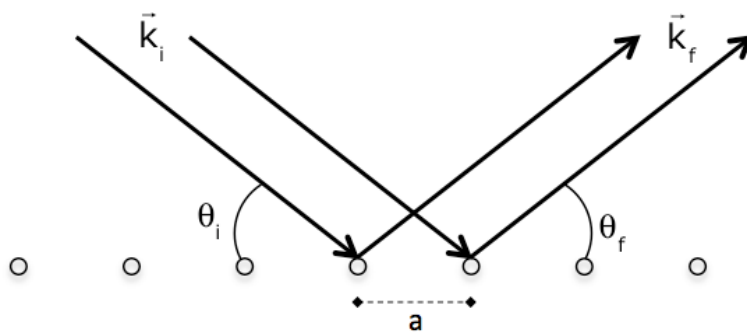


Figura 4.1 – Ilustração em 1D de ondas planas incidindo sobre uma superfície de um sólido cristalino.

Nesse caso, a interferência entre as ondas espalhadas ocorre exclusivamente devido à diferença de caminhos percorridos. Quando a diferença de caminhos for igual a um número inteiro de comprimentos de onda, teremos interferência construtiva, i.e.

$$a \cdot \cos \theta_i - a \cdot \cos \theta_f = n \cdot \lambda \quad 4.3$$

Usando $k = 2\pi / \lambda$ e definindo $2\pi \cdot n / a = B_n$, podemos reescrever a equação 4.3 como:

$$k \cdot \cos \theta_i - k \cdot \cos \theta_f = B_n \quad 4.4$$

Isso significa que a componente paralela do vetor inicial e final diferem de 2π vezes um múltiplo do espaçamento da rede no espaço recíproco. Como a conservação da energia exige que $|k|$ seja constante, os vetores de onda refletidos descrevem círculos na base de um cone.

Para que possamos ter uma descrição mais completa dos padrões angulares da difração, faz-se necessário aqui estabelecer a construção de Ewald.

A conservação da energia e do momento exige que:

$$|k_i| = |k_f| \quad 4.5$$

$$|k_f| - |k_i| = G_m \quad 4.6$$

Em que G_m é um vetor da rede recíproca tal que $|\vec{G}_m| = 1/d_{hkl}$. O índice m refere-se ao m -ésimo feixe difratado. Tais condições estabelecem que a origem do vetor G_m encontra-se em uma esfera de raio $1/\lambda$. A essa construção geométrica é conhecida como esfera de Ewald.

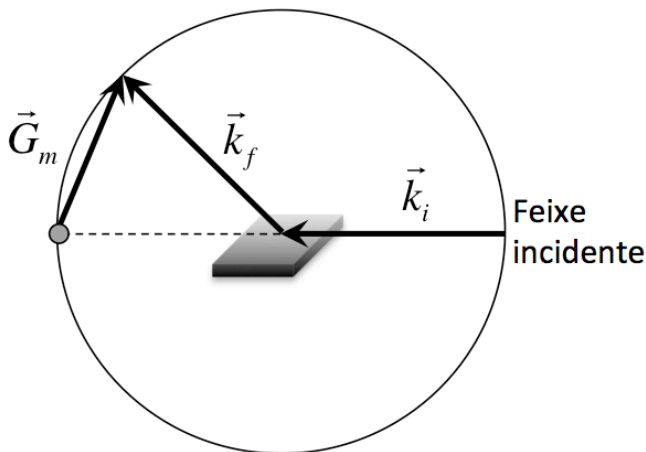


Figura 4.2 – Secção transversal da Esfera de Ewald com raio de curvatura $r = 1/\lambda$.

A origem de \vec{G}_m determina a origem da rede recíproca, e as intersecções dos pontos da rede recíproca com a esfera de Ewald determinam quais são as condições de difração que podem ser observadas.

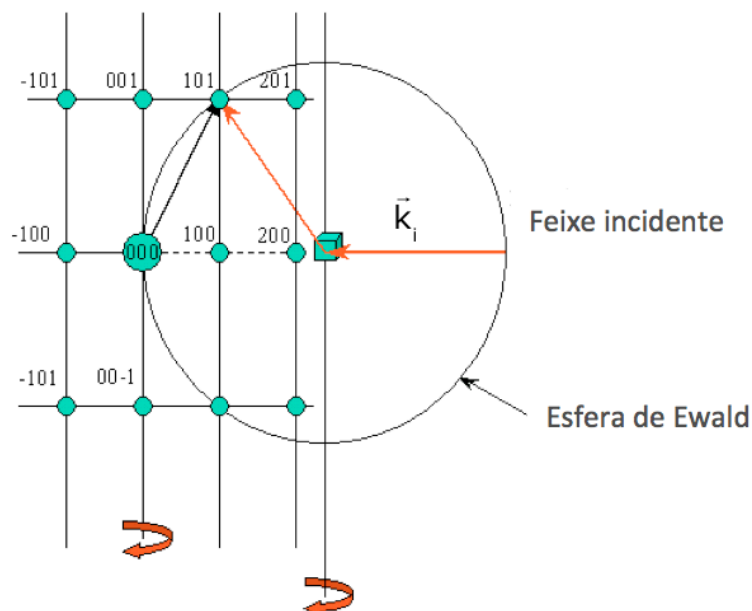


Figura 4.3 – Secção transversal da esfera de Ewald identificando os diferentes pontos da rede recíproca. Uma rotação em torno do eixo z da amostra (ângulo de azimuth), produz uma rotação equivalente em torno da origem da rede recíproca fazendo com que diferentes pontos da rede recíproca interceptem a esfera de Ewald, dando origem assim a outros padrões RHEED. Reproduzido da Ref. [4.13]

Para que possamos observar outros pontos de difração, devemos promover rotações na amostra em torno de seu próprio eixo para que os pontos da rede recíproca também sofram rotação e, dessa forma, interceptem a esfera de Ewald.

No equipamento MBE utilizado no LSI essa rotação é feita a partir do eixo de rotação ao longo da direção ao plano que contém o substrato de GaAs identificado como ângulo de azimuth ϕ (rotação livre entre 0 e 360 graus) do braço-manipulador e que ainda contém sistema conjugado de translação xyz micrométrico e um eixo de rotação paralelo ao plano do substrato, identificado como ângulo θ .

A Figura 4.4 mostra a sequência de padrões RHEED registrados sob três ângulos de azimute ϕ na etapa de desorção da camada de óxidos de proteção para uma amostra que consiste num pedaço de wafer epi-ready comercial de GaAs (111)B, onde a letra B indica uma superfície (111) de GaAs terminada em As.

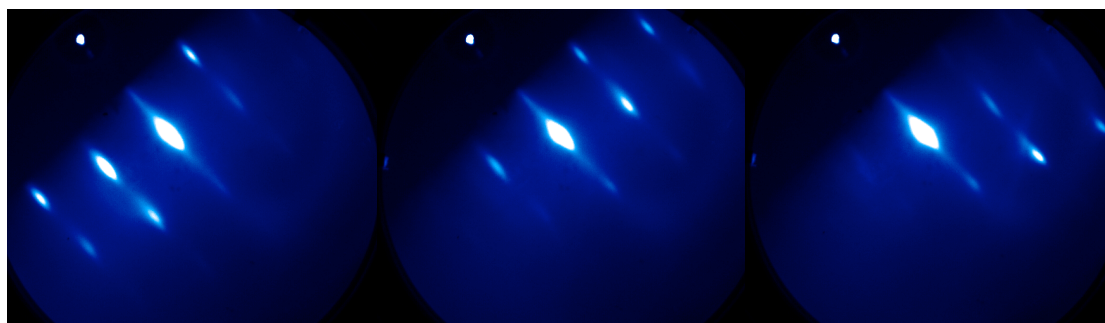


Figura 4.4 – Padrões RHEED obtidos durante a desorção da camada de óxido de proteção de uma superfície GaAs (111)B segundo os ângulos de azimute $\phi = 0^\circ$, 5° e 10° relativos a direção [2-1-1] do GaAs.

Os pontos de intersecção da superfície da esfera de Ewald com os pontos da rede recíproca são projetados na tela fosforescente, capturados por uma câmara CCD e digitalizados usando o software kSA 400. Esses pontos iluminados na tela definem uma região chamada de zona de Laue, identificada na figura a seguir pelo semi círculo L. O ponto indicado por R corresponde ao feixe refletido de forma especular, sendo identificada a linha que contém o ponto R como linha (0,0) no espaço recíproco. As demais linhas do padrão RHEED (0,-1), (0,1), (0,-2),(0,2) e assim por diante.

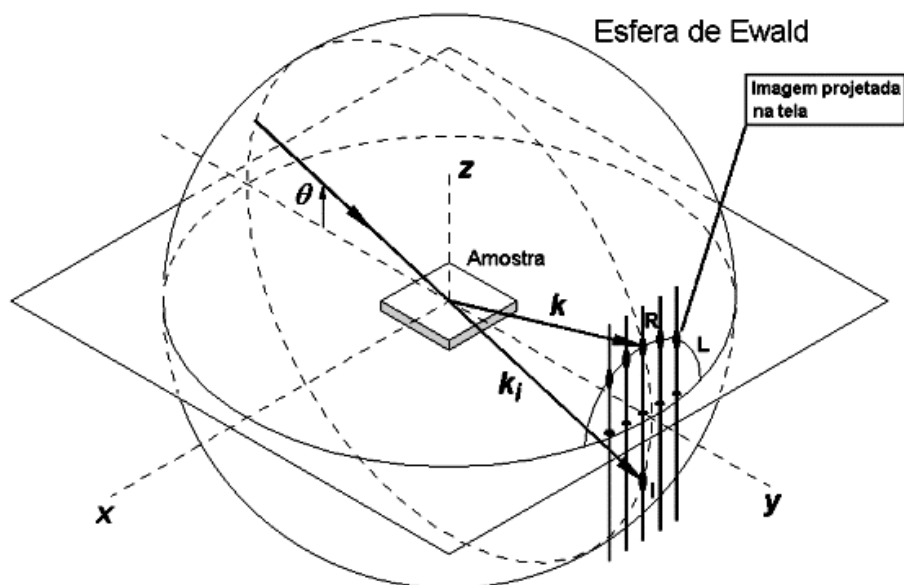


Figura 4.5 – Esfera de Ewald e representação da projeção do padrão RHEED na tela do detector. Reproduzido da Ref. [4.14].

A descrição usando o modelo cinemático para a difração dos elétrons não é perfeita. Além disso, padrões bastante diferentes podem ser observados devido à sobreposição de padrões de difração de feixes refletidos e transmitidos.

Enquanto a difração por reflexão ocorre em uma rede recíproca bidimensional, a difração por transmissão ocorre numa rede recíproca tridimensional. Nesse caso, os padrões reproduzidos na tela correspondem a pontos e não raios ou listras. Isto ocorre porque, a esfera de Ewald intercepta pontos de uma rede tridimensional e não colunas (em inglês, *rods*) de uma rede bidimensional.

Devido a essas propriedades, o padrão RHEED permite a análise qualitativa da morfologia do crescimento ou ainda morfologia superficial do substrato.

A ilustração mostrada na Figura 4.6, correlaciona algumas das possíveis morfologias superficiais de um cristal com o padrão observado na tela.

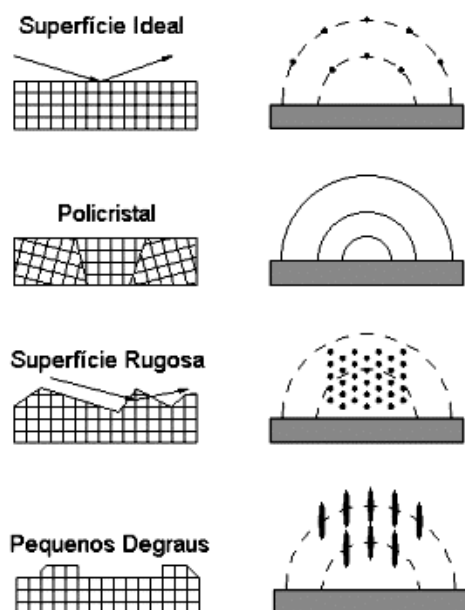


Figura 4.6 – Ilustração de perfis de algumas morfologias superficiais e dos respectivos padrões RHEED esperados, segundo a teoria cinemática de difração. Reproduzido da Ref. [4.14].

Para uma correta interpretação dos padrões RHEED obtidos nesse trabalho, é necessário estabelecer uma relação entre as distâncias entre os pontos de difração obtidos na tela por meio da câmara CCD e as distâncias entre os planos atômicos que da amostra.

A Figura 4.7 apresenta os principais elementos geométricos do experimento, pertinentes para obtenção da referida relação. D representa a distância entre o centro da tela e o ponto de difração; d é a distância entre planos atômicos; L é a distância entre a amostra e a tela; λ é o comprimento de onda do elétron, determinado pela equação 4.3 e $1/\lambda$ é o raio da esfera de Ewald.

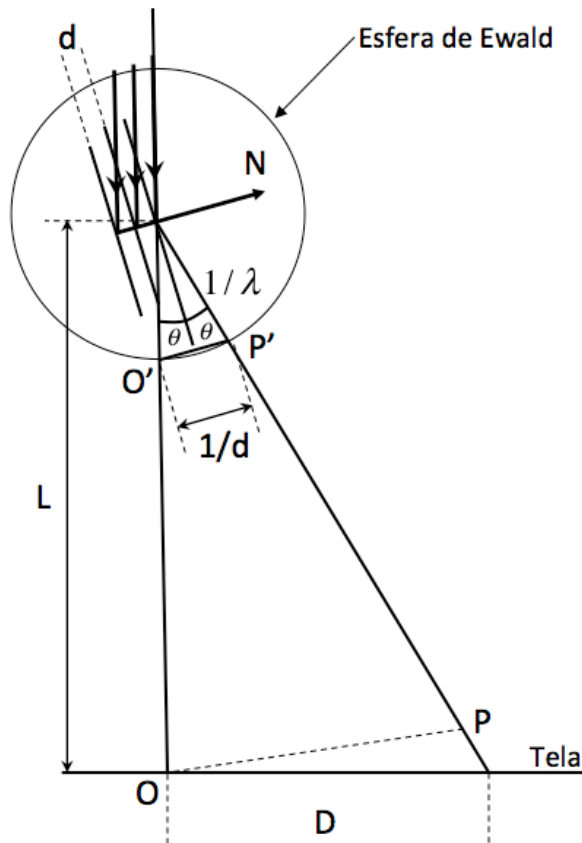


Figura 4.7 – Ilustração esquemática de como a distância entre planos atômicos da rede cristalina é determinada pelo RHEED.

Pela Lei de Bragg aplicada ao primeiro ponto de interferência construtiva ($n = 1$), temos que:

$$\lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad 4.7$$

A partir da semelhança de triângulos da figura 4.7 temos:

$$\frac{L}{D} = \frac{1/\lambda}{1/d} \quad 4.8$$

Rearranjando os termos e isolando d em função de D , temos:

$$d = \frac{\lambda \cdot L}{D} \quad 4.9$$

Para o caso de um sistema cúbico, a distância entre planos pode ser facilmente calculada a partir dos índices de Miller e do parâmetro de rede (a):

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad 4.10$$

Para ilustrar o uso da técnica RHEED na obtenção de informações sobre determinada superfície, vamos observar a distância D identificada na Figura 4.8 entre as linhas (0,0) e (0,1) para o GaAs (111), na direção [0-11].

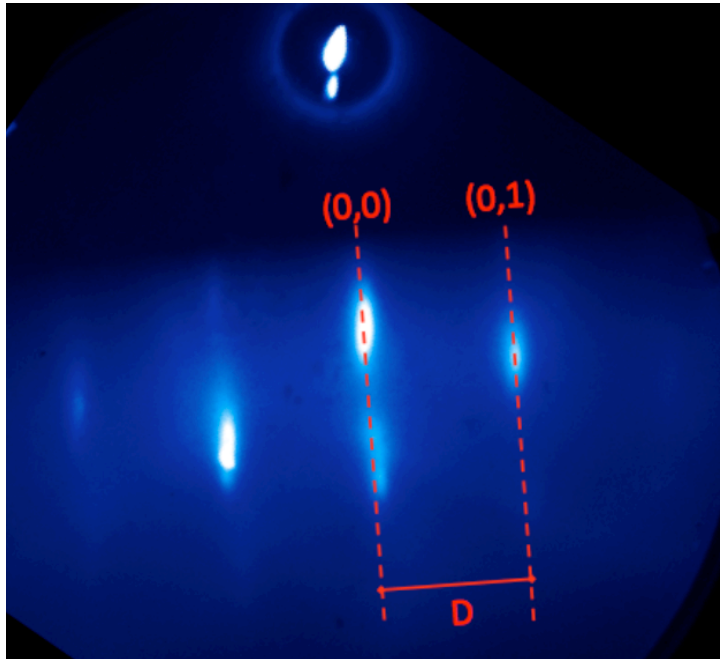


Figura 4.8 – Imagem RHEED mostrando a distância entre as linhas (0,0) e (0,1) do GaAs (111) na direção [0-11].

Usando o parâmetro de rede do GaAs (5,654 Å) e a orientação do GaAs, a distância D observada, está relacionada à distância $d = 2,308$ Å. No caso de a superfície apresentar uma reconstrução do tipo (2 x 2), por exemplo, observaríamos uma linha intermediária na imagem do RHEED na direção [2-1-1] entre as linhas (0,0) e (0,1) – linha essa identificada por $(0, \frac{1}{2})$ – e, na direção perpendicular a essa, [0-11], também observaríamos essa linha intermediária.

A observação de linhas intermediárias é importante para que sejam conhecidas as diferentes reconstruções superficiais pelas quais a amostra pode passar no processo de preparação para o depósito.

Referências

- [4.1]. Ichimiya, A., Cohen, P. I., *Reflection High Energy Electron Diffraction*. Cambridge University Press, New York, 2004.
- [4.2]. Braun, W. *Applied RHEED – Reflection High-Energy Electron Diffraction During Crystal Growth*. Springer, Berlim, 1999.
- [4.3]. Nishikawa, S. And Kikuchi, S. *Proc. Imp. Acad. Jpn* **4**, 475-7 (1928).
- [4.4]. Nishikawa, S. And Kikuchi, S. *Nature* **121**, 1019-20 (1928).
- [4.5]. Davison, C. J. And Germer, L. H. *Nature* **119**, 558 (1927).
- [4.6]. Davison, C. J. And Germer, L. H. *Phys. Rev.* **30**, 705 (1927).
- [4.7]. Arthur, J. R. And LePore, J. J. *J. Vac. Sci. Technol.* **6**, 545-8 (1969).
- [4.8]. Harris, J. J., Joyce, B. A. and Dobson, P. J. *Surf. Sci.* **103**, L90-6 (1981).
- [4.9]. Wood, C. E. C. *Surf. Sci.* **108**, L441-3 (1981).
- [4.10]. Neave, J. H., Joyce, B. A. and Dobson, P. J. *Appl. Phys.* **A34**, 179-84 (1984).
- [4.11]. Van Hove, J. M., Lent, C. S., Pukite, P. R. and Cohen, P. I. *J. Vac. Sci. Technol.* **B1**, 741-6 (1983).
- [4.12]. Sakamoto, T., Kawai, N. J., Nakagawa, T., Ohta, K., Kojima, T. and Hashiguchi, G. *Surf. Sci.* **174**, 651-7 (1986)
- [4.13] X ray tutorial. Disponível em:
<<http://www.ruppweb.org/Xray/tutorial/ewald.htm>> Acesso em: julho/2011
- [4.14] RHEED. Disponível em:
<<http://www.las.inpe.br/~cesar/Infrared/rheed.htm>> Acesso em: julho/2011

5. A técnica de difração de raios-X

5.1 Introdução

A difração de raios – X (em inglês, *X-Ray Diffraction* – XRD) é uma das principais técnicas utilizada para caracterização estrutural de materiais cristalinos. A técnica XRD pode fornecer informações sobre a estrutura cristalina de uma amostra, incluindo seu parâmetro de rede e eventuais tensões mecânicas residuais a que estejam submetidas.

Nesse trabalho, utilizaremos a técnica especificamente para investigar estruturas cristalinas e parâmetros de rede para amostras consistindo de depósito de Mn sobre substratos comerciais monocristalinos de GaAs (111).

O uso extensivo dos raios X para análise dos arranjos da estrutura atômica está baseado no fato de que as ondas eletromagnéticas estão sujeitas ao fenômeno de difração quando interagem com sistemas que possuem espaçamentos de mesma ordem de grandeza que o comprimento de onda da radiação considerada. A difração de raios X ocorre nos sólidos cristalinos pois os espaçamentos atômicos são da ordem de alguns angstroms ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$), assim como os comprimentos de onda do raio X, que podem variar de 0,1 até 10 Å.

5.2 Breve Histórico

A descoberta dos raios X, por Wilhelm Conrad Roentgen, em 1895, foi o início de uma mudança revolucionária em nosso modo de compreender o mundo físico e possibilitou grandes avanços, tanto na ciência, quanto na tecnologia.

Os raios X são ondas eletromagnéticas de pequeno comprimento de onda e grandes energias – para um comprimento de onda de 1 Å, temos energias de 12.400 eV. Tais energias, muito maiores do que as energias de ionização dos átomos, classificam os raios X como uma radiação ionizante.

Uma ilustração do aparato experimental utilizado para estudar descargas elétricas em gases a baixas pressões é apresentado na Figura 5.1.

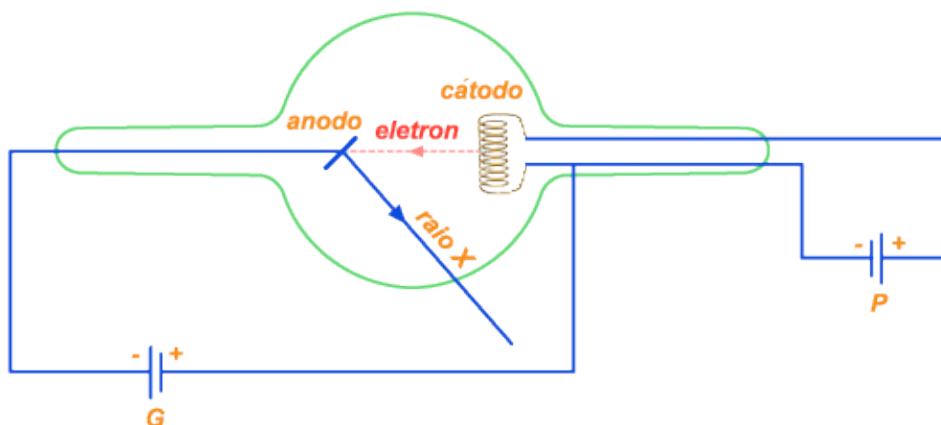


Figura 5.1 – Esquema simplificado de uma ampola ou tubo de raios-X. G é um gerador de alta tensão e P é um gerador responsável por aquecer o cátodo. Reproduzido da Ref. [5.4]

Elétrons ejetados do cátodo incidem sobre o ânodo (alvo) com energias da ordem de keV. A colisão desses elétrons altamente energéticos com o alvo tende a promover a remoção de elétrons, inclusive aqueles das camadas mais internas do alvo (camada K). A ausência de um elétron na camada K faz com que elétrons de outras camadas L, M, N, etc. sofram saltos quânticos para estabilizar o átomo energeticamente. Quando um elétron passa da camada L para camada K, um fóton com comprimento de onda característico é emitido. Esse fóton encontra-se na região dos raios X do espectro eletromagnético. Outros saltos quânticos podem ocorrer entre outros níveis dando origem a outros comprimentos de onda característicos. A Figura 5.2 ilustra as principais emissões características de raios - X devido a essas desexcitações eletrônicas no alvo.

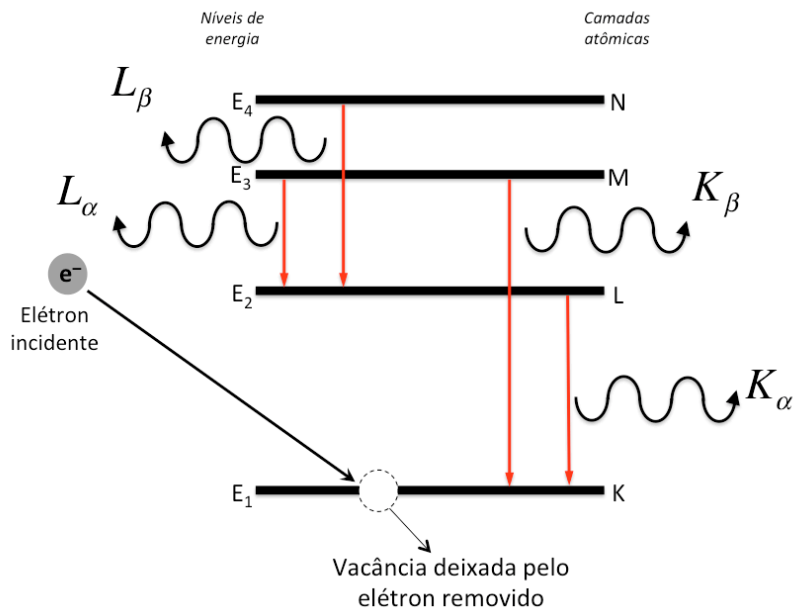


Figura 5.2 – As emissões características de raios - X devido aos principais processos de desexcitações eletrônicas em um alvo bombardeado por elétrons altamente energéticos.

Como a energia de cada fóton emitido no salto quântico possui energia determinada, as emissões de raios X são quantizadas e características de cada alvo. Vários tipos de alvos podem ser utilizados na produção de raios X, os mais comuns são Cu, Cr, Fe e Mo.

Para que tenhamos uma visão completa do espectro de emissão de raios X, resta ainda outro importante efeito. Quando os elétrons são emitidos em direção ao alvo, a interação com os átomos do alvo muda a quantidade de movimento dos elétrons que foram bombardeados.

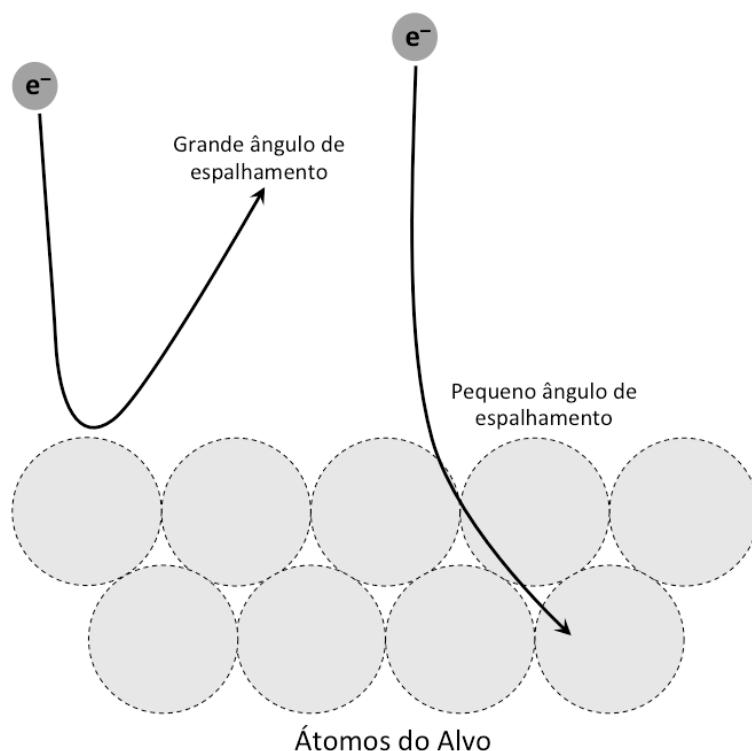
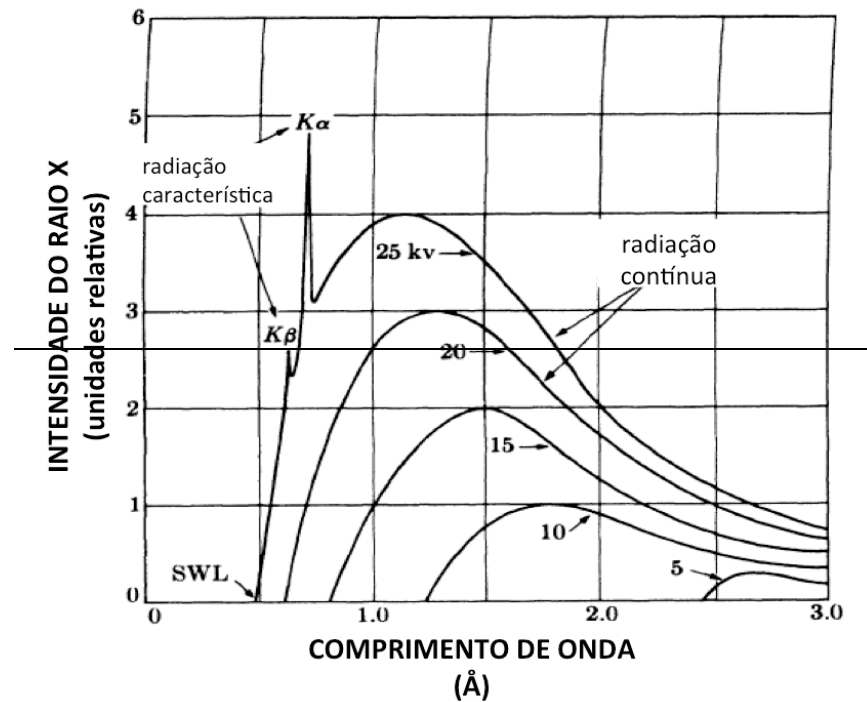


Figura 5.3 – Espalhamento de elétrons no processo de colisão com o alvo.

A desaceleração e o espalhamento desses elétrons faz com que exista emissão contínua de radiação eletromagnética. Os elétrons espalhados com grandes ângulos em relação à direção incidente emitem radiações de maior energia do que os elétrons espalhados com pequenos ângulos. Essa emissão acaba por constituir uma radiação de fundo para a emissão de raios X. A chamada radiação de frenagem (*Bremsstrahlung*) descreve o espectro dessa emissão.

O espectro característico da emissão de raios X é resultado da sobreposição das linhas de emissão características do alvo com a radiação de *Bremsstrahlung*.



A Figura 5.4 ilustra a configuração de um tubo de raios X utilizado atualmente. O design dessas fontes de raios X sofreu grandes transformações desde a descoberta de Roentgen e os aprimoramentos feitos por William D. Coolidge (1896) [5.1].

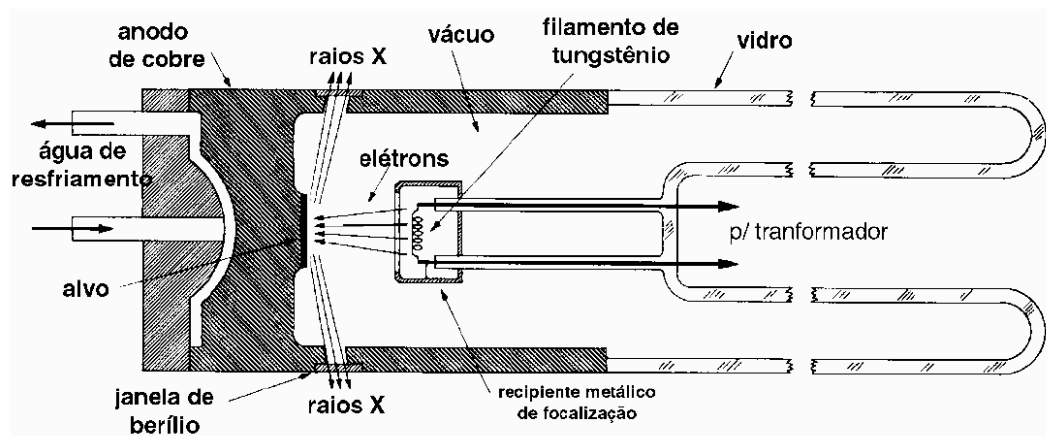


Figura 5.5 – Ilustração esquemática de um moderno tubo de emissão de raios X. Reproduzido da Ref. [5.5]

Além de acrescentar um tubo de vácuo aumentando a eficiência da emissão de raios X, William propôs um sistema de resfriamento do alvo para evitar a fusão do material. Ele ainda inseriu um sistema para que o cátodo

fosse aquecido, facilitando assim a ejeção de elétrons em direção ao alvo e um revestimento de Chumbo para isolamento da radiação espalhada.

5.3 A origem da difração de raios X

Considere um feixe com dois raios 1 e 2 paralelos de mesmo comprimento de onda e em fase, incidindo sobre a superfície de um sólido cristalino representada por planos contendo átomos, conforme mostra a Figura 5.6.

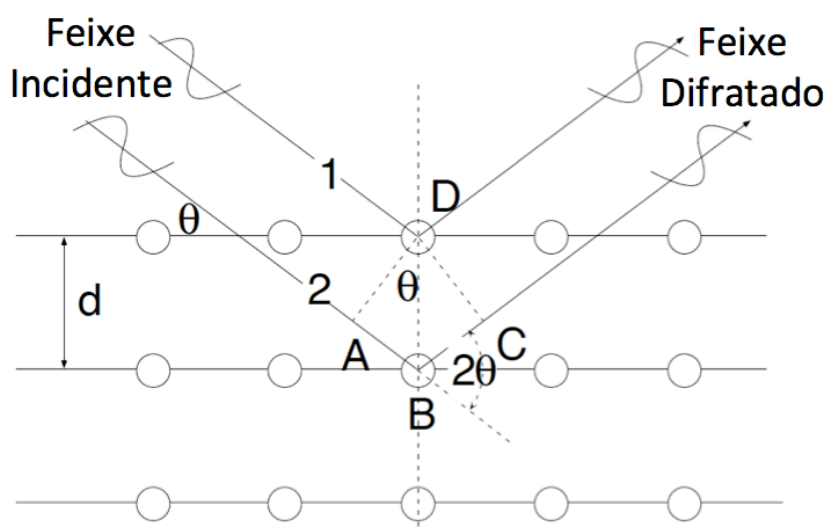


Figura 5.6 – Difração de um feixe de raios X por um conjunto de planos de átomos regularmente espaçados.

O raio 1, que reflete na superfície do cristal, percorre uma distância menor do que o raio 2, que reflete na primeira camada atômica.

A diferença de caminhos percorridos pelos dois raios dá origem a uma condição de interferência. Os critérios de interferência estabelecem que, para que a intensidade do feixe difratado não seja nula devido a interferência destrutiva, os raios 1 e 2 refletidos mostrados devem continuar em fase; ou seja:

$$\overline{AB} + \overline{BC} = n \cdot \lambda \quad 5.1$$

Sendo d o espaçamento interplanar, como o segmento \overline{AB} tem mesmo comprimento que o segmento \overline{BC} , temos:

$$2 \cdot d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad 5.2$$

A Equação 5.2 é conhecida como Lei de Bragg. Os critérios de interferência associados à estrutura cristalina dão origem ao conjunto de reflexões de Bragg. Um difratograma de raios X pode ser obtido variando o ângulo θ de incidência e posicionando-se um detector de raios X no ângulo 2θ . Isso é rotineiramente obtido mantendo a fonte de raios X fixa e girando-se o cristal de um ângulo θ e o detector de um ângulo 2θ .

O difratômetro de raios X utilizado nesse trabalho é um SHIMADZU 6100 e foi utilizado no modo conhecido como varredura Bragg-Brentano θ - 2θ . Esse tipo de aplicação da técnica consiste em manter a fonte fixa iluminando uma região da superfície da amostra de tal forma que o ângulo de incidência do feixe de raios X varie entre 0° e 180° . Um filtro de radiação, um monocromador e um conjunto de fendas para determinar as divergências vertical e horizontal são usados para otimizar a detecção de raios X. A Figura 5.7 mostra um esquema salientando a geometria, onde são omitidos o filtro e as fendas normalmente usadas.

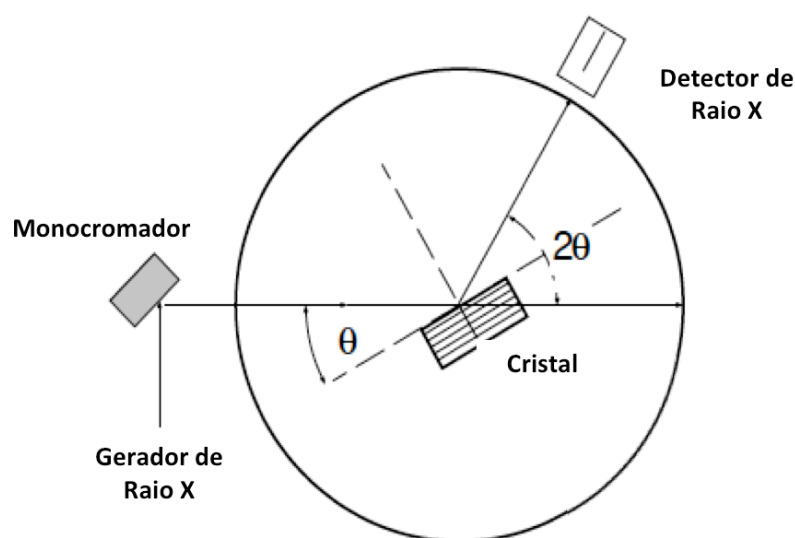


Figura 5.7 – Esquema mostrando o princípio de funcionamento do difratômetro de raios X na geometria θ - 2θ , onde o detector mantém-se sobre o círculo de focalização.

Nesse trabalho, o tubo de raios X utilizado no difratômetro usa um alvo de cobre que possui seu comprimento de onda característico $\lambda_{K_{\alpha Cu}} = 1,5418 \text{ \AA}$. A potência aplicada no tubo foi 40 kV e 20 mA. As fendas de divergência,

espalhamento e de recepção foram 1° , 1° e 0,3 mm, respectivamente. A varredura angular continua usada foi 2° / min, sendo o espaçamento angular mantido $0,02^\circ$ em todos os difratogramas.

Para identificar os compostos eventualmente formados da interface Mn/GaAs foi utilizada a base de dados de difração de pó (Powder Diffraction File - PDF) mantida pelo The International Centre for Diffraction Data – ICDD.

Referências

- [5.1] Coolidge, U.S. Patent 1,290 "X-ray tube shield"
- [5.2] Cullity, B. D. *Elements of X-ray diffraction*. 2.ed. Addison-Wesley Publishing Company. 1978.
- [5.3] Kittel, C. *Introduction to solid state physics*. 8.ed. John Wiley & Sons, Inc. 2005.
- [5.4] Raios X. Disponível em: <<http://efisica.if.usp.br/moderna/raios-x/raios-x/>>
Acesso em: julho/2011.
- [5.5] qfl2308. Disponível em: <<http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/>>.
Acesso em: julho/2011

6. A técnica de Espectroscopia de Fotoelétrons (XPS)

6.1 Introdução

A Espectroscopia de Elétrons para Análise Química (em inglês, *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis* – ESCA), também conhecida como Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios X (em inglês, *X-ray Photoelectron Spectroscopy* – XPS), é uma técnica de análise de superfície que consiste na incidência de um feixe de raios X sobre a superfície de um material e a posterior análise da distribuição de energia cinética dos fotoelétrons dela emitidos.

A análise XPS permite identificar a composição atômica da superfície da amostra, seu estado de oxidação bem como as concentrações químicas relativas e, em casos específicos, permite inclusive inferir a morfologia da superfície em análise.

O XPS, assim como outras técnicas similares, se tornaram populares nas últimas décadas devido aos recentes avanços tecnológicos em duas frentes. O desenvolvimento de *softwares* necessários para obtenção, análise e processamento de dados e o aperfeiçoamento e redução de preços dos sistemas de bombeamento de UHV (ultra alto vácuo). O avanço na compreensão dos mecanismos e processos físico-químicos envolvidos e também possibilitou uma melhoria nas análises.

Para que seja feita uma análise de XPS de uma superfície, é necessário que a mesma encontre-se livre de gases e resíduos adsorvidos e impurezas. Nesse sentido, o desenvolvimento de sistemas de ultra alto vácuo teve fundamental importância.

A espectroscopia XPS fundamenta-se no efeito fotoelétrico, descoberto por H. Hertz em 1887 que, ao fazer incidir luz sobre uma superfície metálica, observou que a mesma emitia cargas elétricas. Foi somente em 1905 que o fenômeno foi explicado corretamente por A. Einstein. Essa explicação rendeu a ele o prêmio Nobel de Física em 1921.

Einstein propôs a seguinte equação para descrever a energia cinética E_k dos fotoelétrons em função da frequência ν dos fótons incidentes e da chamada função trabalho ϕ necessária para os elétrons serem liberados:

$$E_k = h \cdot \nu - \phi \quad 6.1$$

onde h é a constante de Planck ($h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$).

A técnica XPS, no entanto, só foi desenvolvida nos anos 60, por K. Siegbahn e seu grupo de pesquisa. Siegbahn foi laureado com o prêmio Nobel de Física em 1981. Esse grupo de pesquisa mostrou, numa série de publicações, que o XPS podia ser usado para identificar não apenas elementos químicos, mas também, compostos químicos.

Entre 1922 e 1923, P. Auger, que estudava o efeito fotoelétrico usando uma câmara de nuvens, e L. Meitner, que investigava o decaimento beta nuclear, desvendaram o processo de emissão secundária de elétrons.

A espectroscopia de elétrons de Auger (*Auger Electron Spectroscopy* - AES) tornou-se uma técnica analítica de superfície no final dos anos 60.

Nesse mesmo período começaram a ser desenvolvidos sistemas comerciais de XPS com a função de medir propriedades dos sólidos a partir dos fotoelétrons de mais baixa energia provenientes de camadas superficiais dos materiais.

A partir do começo dos anos 80 as modificações nos equipamentos de detecção e o uso de fontes de radiação síncrotron forneceram condições de alta resolução espacial e sensibilidade em energia que permitiram inclusive a obtenção de imagens XPS [6.1].

A habilidade de produzir informações sobre o estado químico das camadas superficiais (alguns planos atômicos) de um material faz do XPS uma técnica única para compreender a química de qualquer superfície, seja antes ou depois de eventuais processos físico-químicos.

Entre as vantagens do XPS como técnica de análise de superfícies, é importante mencionar o fato de que se trata de uma técnica não destrutiva das amostras. Exceto para aqueles sensíveis à exposição aos raios X, tais como, alguns polímeros, amostras orgânicas e óxidos. De fato, o XPS é uma

das poucas técnicas que fornece informação sobre a natureza e energias das ligações químicas [6.2]. Uma vez que cada elemento químico possui um único e restrito conjunto de energias de ligação, o XPS pode identificar e determinar a estequiometria dos elementos constituintes da superfície [6.3]

6.2 A técnica

Essencialmente, na técnica XPS é necessário incidir um feixe monoenergético de raios X moles (de baixas energias) sobre uma superfície. Radiação K_{α} (1253,6 eV) do Mg e K_{α} (1486,6 eV) do Al são as mais comumente utilizadas. A absorção dos fótons de raios X pelas camadas mais internas dos átomos da superfície faz com que fotoelétrons sejam emitidos. Esses fotoelétrons têm, posteriormente, suas energias cinéticas detectadas por um analisador.

A Figura 6.1 ilustra de forma esquemática o funcionamento da técnica.

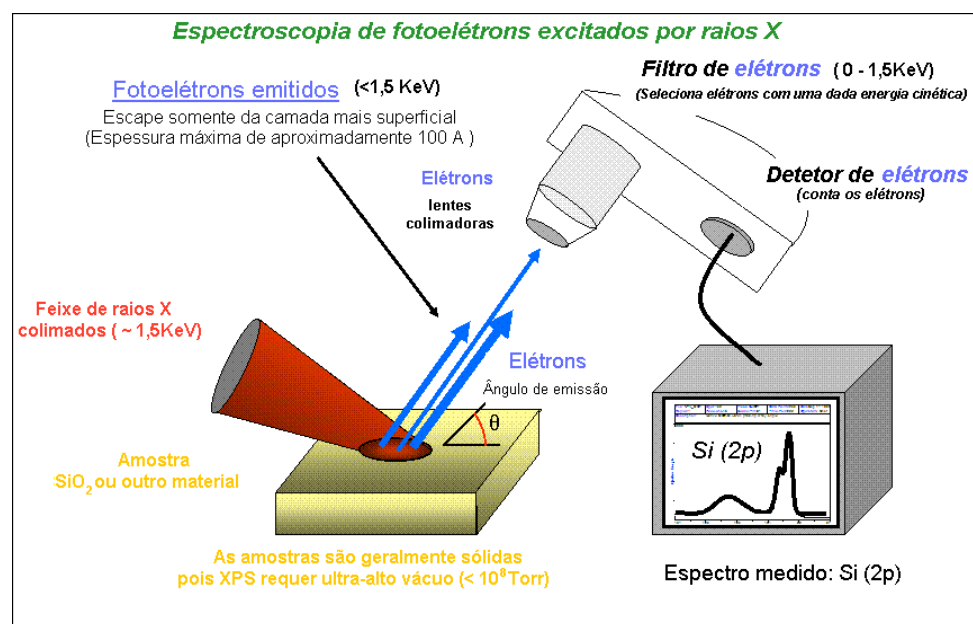


Figura 6.1 – Esquema do princípio de funcionamento da técnica XPS. Reproduzido da Ref. [6.7]

A determinação dos elementos presentes na superfície é feita diretamente a partir da determinação das energias de ligação dos

fotoelétrons emitidos. Isso é basicamente obtido através da relação de Koopman descrita abaixo.

A área integrada da linha de emissão dos fotoelétrons é proporcional ao número de átomos no volume detectado. A Figura 6.2 mostra um diagrama de níveis de energia envolvendo a emissão de um elétron de um nível interno devido à incidência de fótons de raios X.

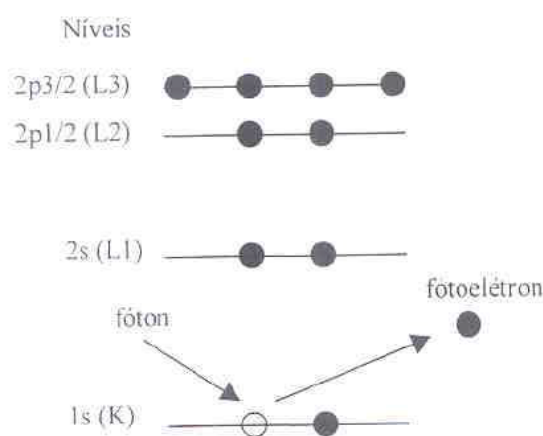


Figura 6.2 – Diagrama de níveis de energia para emissão de um fotoelétron.

Os fotoelétrons emitidos pela amostra após incidência dos raios X possuem energia cinética descrita pela equação:

$$E_K = h \cdot \nu - E_b - \phi \quad 6.2$$

Em que E_K é a energia cinética dos fotoelétrons emitidos, h é a constante de Planck, ν é a frequência (sendo $h \nu$ a energia do fóton incidente), ϕ é a função trabalho e E_b é a energia de ligação do elétron ao átomo. Também conhecida como relação de Koopman.

A energia de ligação é considerada como a diferença entre o estado inicial e final, depois do fotoelétron ter partido do átomo. Como há uma variedade de possíveis estados finais dos íons para cada tipo de átomo, existe uma variedade correspondente na energia cinética dos fotoelétrons emitidos.

As informações de uma superfície via XPS são obtidas a partir do espectro XPS, que consiste basicamente no gráfico do número de fotoelétrons detectados em função da energia dos fotoelétrons emitidos.

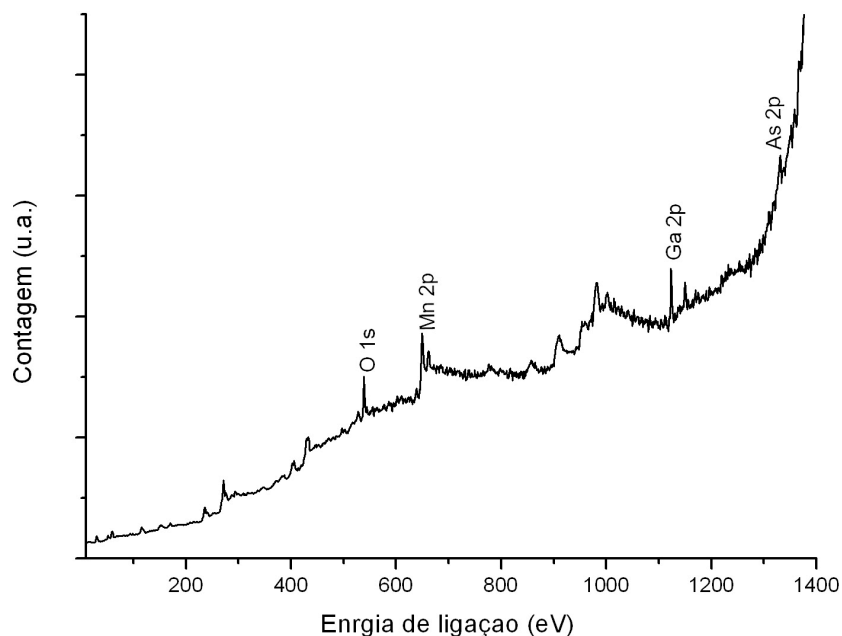


Figura 6.3 – Exemplo de um espectro de XPS de uma amostra de GaAs (111)B sobre a qual foi depositado Mn em ambiente de ultra alto vácuo.

O equipamento utilizado para efetuar as medidas das amostras no LSI é o Multilab ESCA 3000, mostrado na Figura 6.4.

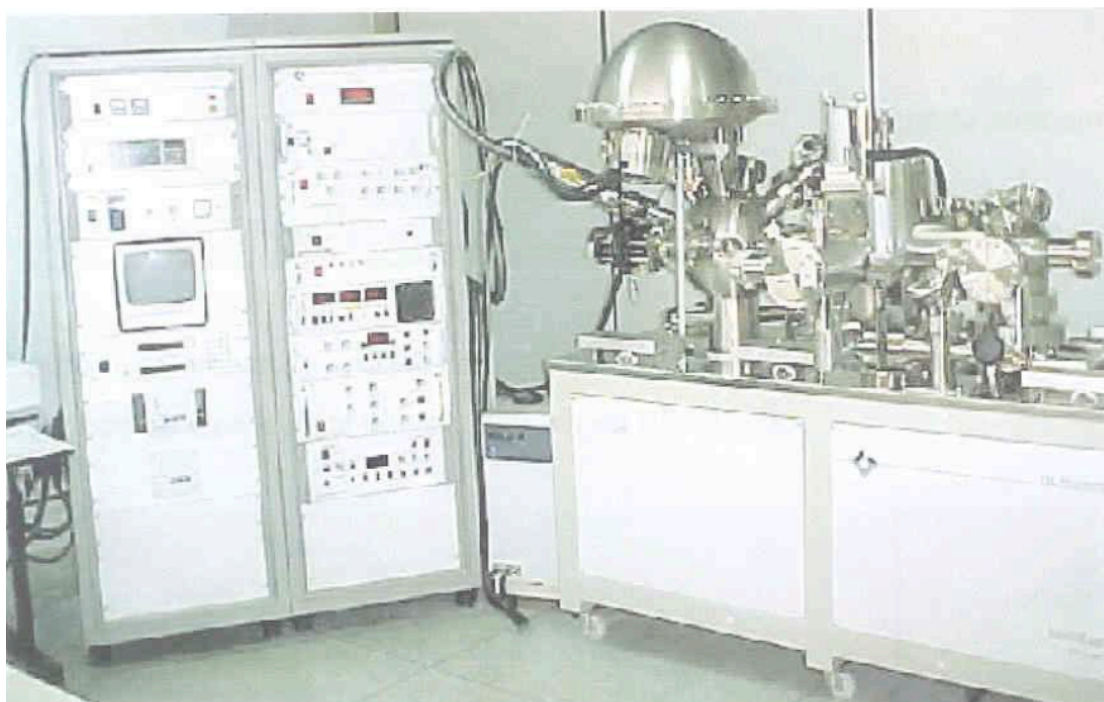


Figura 6.4 – Multilab ESCA 3000 instalado no Laboratório de Superfícies e Interfaces da UFPR.

O ESCA 3000 é composto por uma câmara de análise de UHV na qual se encontram a fonte de raios X, um canhão de desbaste que usa íons de argônio, um canhão de elétrons usado em análises Auger, um braço manipulador para amostras com transladores micrométricos X e Y e um eixo de rotação θ . A Figura 6.5 mostra uma foto do equipamento utilizado. Os elétrons fotoemitidos são coletados através de um tubo que os introduz no analisador tipo hemisférico. A câmara opera em ultra alto vácuo com pressões na ordem de 10^{-10} mbar mantida por uma bomba iônica.

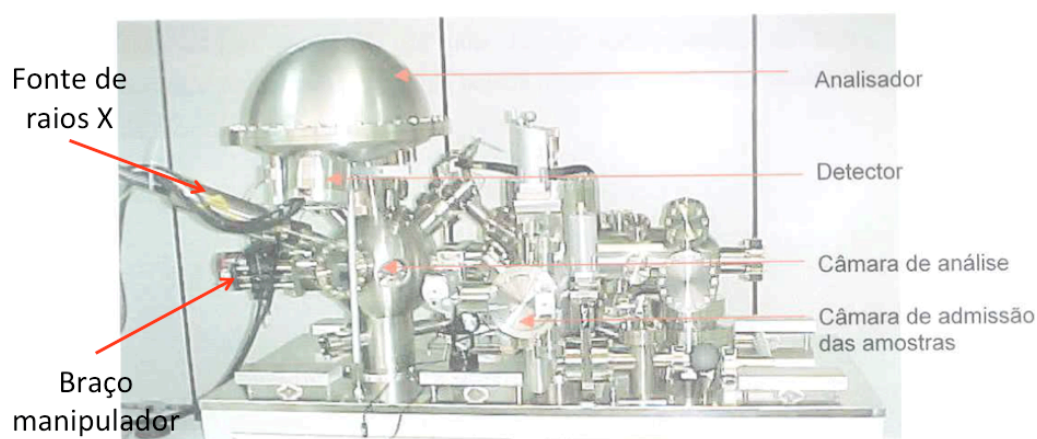


Figura 6.5 – Descrição de partes do ESCA 300

O sistema para análise por XPS exige uma câmara de ultra-alto vácuo e um analisador de elétrons com defletores eletrostáticos e detetores tipo channeltrons. No LSI, a câmara de análise XPS mantém *in tandem* com a câmara MBE. Isso possibilita que as amostras produzidas em ambiente de ultra alto vácuo possam ser medidas *in situ*, evitando contato com o ar atmosférico. Isso evita particularmente a contaminação por oxigênio, carbono, ou outros elementos contaminantes presentes na atmosfera. Esses elementos, mesmo mediante processos de passivação da superfície crescida, acabam interferindo na morfologia e composição química da amostra a ser analisada, se esta é exposta à atmosfera.

A análise da energia cinética dos fotoelétrons é feita em um espectrômetro hemisférico CLAM 4 MDC, que mede a distribuição da energia cinética dos elétrons emitidos pela amostra. A Figura 06 mostra esse analisador.



Figura 6.6 – Analisador e detector do ESCA 3000.

O analisador funciona como um filtro de energias selecionando os elétrons excitados por raios X e contando a sua frequência de emissão. Um software dedicado permite a análise dos espectros XPS.

Referências

- [6.1] Briggs, D., Surface analysis of polymers by XPS and static SIMS, p.14-37, 1998.
- [6.2] Castro, S C. De; Landers, R.; Rogers, J.D.; Analise de Superfícies e Interfaces. P1-72.
- [6.3] Moulder, J. F.; Stickle, W. F.; Sobol, P. E.; Bombem, K, D. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, p. 9-252. 1995.
- [6.4] Klein, J.J. O estudo por espectroscopia de fotoelétrons da camada passiva em aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos sob diferentes tratamentos superficiais. Dissertação de mestrado defendida no PIPE na UFPR. 2005.
- [6.5] D. P. Woodruff and T. A. Delchar, Cambridge Solid State Sciences Series, Modern Techniques of Surface Science. 2.ed.
- [6.6] XPS: Princípios básicos. Disponível em:
<<http://chemkeys.com/br/2003/02/24/principios-basicos-de-xas-e-xps/>>
Acesso em: julho/2011.
- [6.7] XPS System. Disponível em:
<http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/b/b5/XPS_system.png>
Acesso em: julho/2011.

7. Resultados

Os resultados obtidos nesse trabalho estão apresentados da seguinte forma: preparação das amostras e identificação do tipo de reconstrução superficial, resultados obtidos por meio do RHEED sobre o crescimento de Mn sobre GaAs (111)B reconstruído (1x1)HT, difratogramas de raios X para as amostras e, finalizando esse capítulo, resultados de espectroscopia de fotoelétrons.

7.1 Preparação das amostras

Na produção das amostras, utilizados *wafers* comerciais *epi-ready* de GaAs (111)B cuja superfície é protegida por uma camada de óxido nativo.

O processo de preparação das amostras consiste em: 1 – clivar parte do *wafer* comercial em tamanhos de aproximadamente 2 cm²; 2 – fazer a adesão da amostra clivada sobre o porta amostras de molibdênio (*moly-block*); 3 – transferir a amostra até a câmara de crescimento do MBE; 4 – proceder a remoção dos óxidos nativos da superfície da amostra por desorção térmica. No final desse processo mantém-se a temperatura da amostra fixa em torno de 580 °C, o que estabiliza uma reconstrução superficial que é monitorada através de padrões de RHEED formados segundo dois azimutes diferentes.

Ao clivar uma parte do *wafer* comercial, são registradas no caderno de laboratório as direções de referência ([2-1-1] e [0-11]) informadas pelo fabricante. Essas direções serão utilizadas posteriormente para identificar as direções relacionadas aos padrões de RHEED tanto na reconstrução superficial, quanto na análise do crescimento.

A adesão da amostra de GaAs sobre o *moly-block* é feita com o uso de microesferas de Índio. Uma ou duas microesferas de Índio são colocadas sobre o *moly-block* que é aquecido até 100 °C. A amostra é colocada sobre o *moly-block* em contato direto com o Índio liquefeito. A adesão se dá por tensão superficial e o *moly-block* é então resfriado. Para cada nova amostra produzida, o *moly-block* foi limpo por imersão em solução de 2% de Bromo

em etanol por 10 minutos em ultra-som. Após o processo, o *moly-block* é lavado com etanol e secado por 30 minutos em estufa.

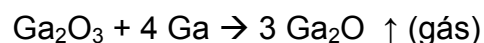
Vale ressaltar aqui os cuidados tomados para manipular a solução usando Bromo, elemento altamente tóxico. A operação foi realizada em capela com exaustão externa e o uso de guarda pó, luvas e máscaras são indispensáveis.

Após essa etapa a amostra é então introduzida na câmara de carregamento, onde passa por um processo de desgaseificação em ambiente de alto vácuo antes de ser introduzida em ambiente de ultra-alto vácuo. Após diversas etapas de translados e transferências, a amostra é colocada no porta-amostras do braço manipulador da câmara MBE. Nesse momento é feito o posicionamento geométrico da amostra em frente às células de efusão para o posterior depósito de Mn. Antes disso, o canhão de elétrons do RHEED é ligado para ajuste do posicionamento da superfície da amostra. Denominamos essa etapa de obtenção do horizonte da amostra para o monitoramento RHEED.

Inicia-se então o processo de remoção da camada de óxidos nativos da superfície por aquecimento.

Uma camada fina (< 4 nm) de óxidos mistos de As e Ga voláteis recobrem os *wafers epi-ready* de GaAs comerciais.

A composição média dessa camada de óxido amorfa possui razões atômicas Ga/O e As/O da ordem de 0,75. Ou seja, predominam os óxidos Ga₂O₃ e As₂O₃ [7.4], sendo o processo de desgaseificação por desorção térmica, em geral, descrito pelas equações:



A primeira reação é estabelecida a partir de aproximadamente 300 °C e a segunda a partir de aproximadamente 500 °C, enquanto a dissociação do GaAs, através de reação $4 \text{GaAs} \rightarrow 4 \text{Ga} + 2 \text{As}_2$ (ou As₄), tende a ocorrer a partir de 580 °C.

O aquecimento da amostra é feito de forma gradativa a partir de uma fonte de tensão que alimenta a resistência existente na parte de trás do porta-amostra no braço manipulador. A amostra é aquecida gradativamente a uma taxa de 10 °C por minuto até que se atinja temperatura de 500 °C. A amostra permanece nessa temperatura por cerca de 40 minutos para compensar a inércia térmica do sistema. A partir de então a taxa de elevação de temperatura se torna mais lenta, cerca de 4 °C a cada minuto, até que seja atingida a temperatura de 580 °C.

Quando a temperatura da amostra se aproxima da temperatura de remoção dos óxidos, é possível observar a evolução do padrão RHEED. Partindo de uma imagem coletada com a câmara CCD contendo apenas o horizonte, revelando uma superfície amorfa, observa-se a formação de padrões de linhas, revelando uma superfície monocristalina.

Mostramos na Figura 7.1 essa evolução do padrão RHEED segundo o azimute [0-11]. As imagens foram tomadas em intervalos de tempo de aproximadamente 5 minutos.

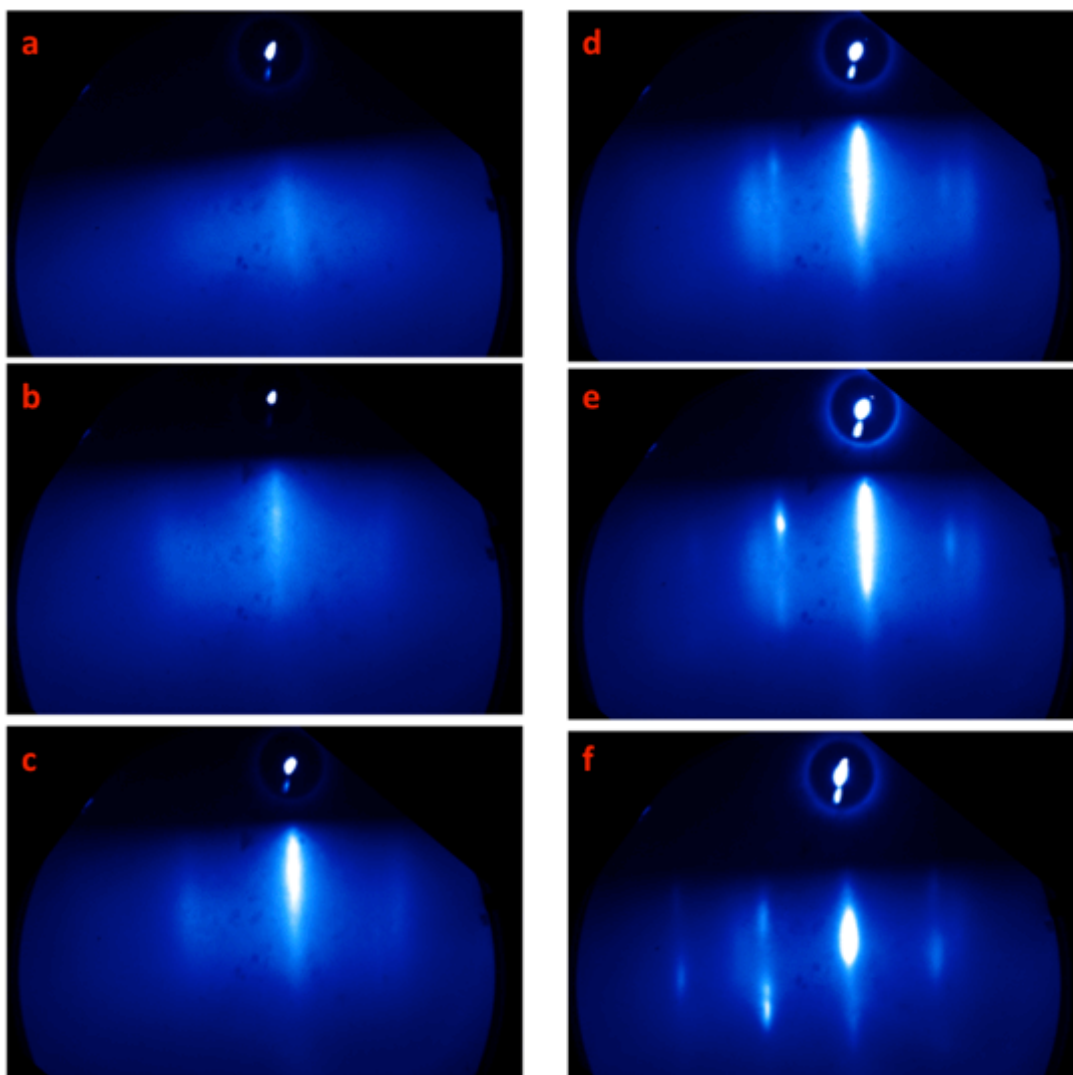


Figura 7.1 – Evolução do padrão de RHEED durante o processo de remoção de óxidos nativos da superfície do GaAs (111)B: (a) $t = 0$; (b) $t = 5$ min; (c) $t = 10$ min; (d) $t = 15$ min; (e) $t = 20$ min; (f) $t = 25$ min. Feixe eletrônico ao longo da direção $[0-11]$.

Após a obtenção de uma imagem nítida de raias no padrão de RHEED, a temperatura do substrato é baixada lentamente até a temperatura na qual será feito o depósito de Mn.

Na tentativa de melhorar a qualidade da superfície após a remoção da camada de óxido por estabilização termodinâmica, manteve-se a amostra por vários minutos à 500°C antes de iniciar o primeiro processo de depósito de Mn. Nesse ensaio observou-se a degradação do padrão de RHEED com a redução de intensidade e perda de definição das raias no padrão de RHEED,

provavelmente pela instabilidade térmica da superfície devido a dissociação do GaAs.

A Figura 7.2 foi obtida 10 minutos após a superfície permanecer em temperatura constante de 500°C.

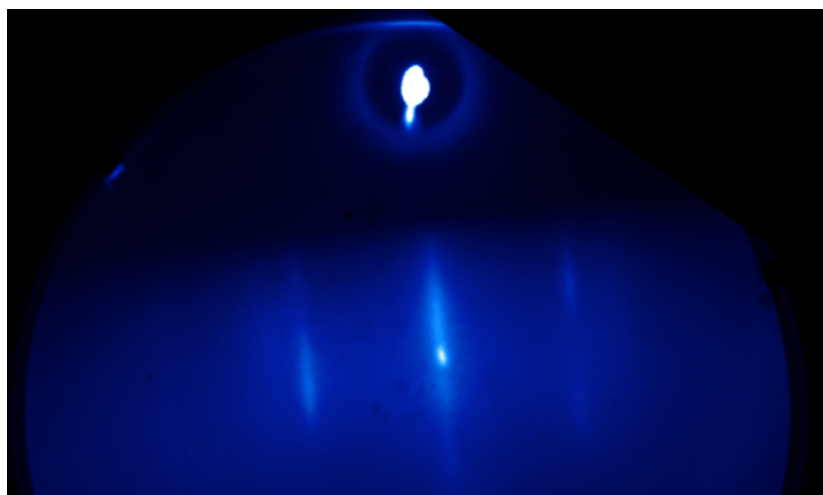


Figura 7.2 – Degradação do padrão de RHEED mostrado na Figura 7.1 (f) devido à Instabilidade e degradação da superfície do GaAs (111) mantida à 500 °C.

Devido a constatação da instabilidade termodinâmica, os depósitos realizados nesse trabalho iniciaram à 400°C.

As imagens a seguir mostram o padrão de RHEED da superfície do GaAs (111)B após a desorção dos óxidos nativos da superfície segundo diferentes azimutes. A observação e análise das distâncias entre as linhas de difração no padrão de RHEED segundo diferentes orientações da amostra possibilita inferir sobre o tipo de reconstrução superficial que foi obtida no processo.

Na Figura 7.3 podemos observar o padrão de RHEED tomado ao longo da direção [2-1-1]. No GaAs massivo a distância entre planos atômicos (211) é 2,308 Å e a distância encontrada nas medidas do RHEED foi de 2,33 Å. Devido a dificuldade de posicionamento ideal da amostra não foi possível observar as linhas (00), (0,1) e (0,-1) na mesma imagem. Foram registradas duas imagens, uma contendo as linhas (00) e (0,1) e a outra contendo a linhas (0,0) e (0,-1).

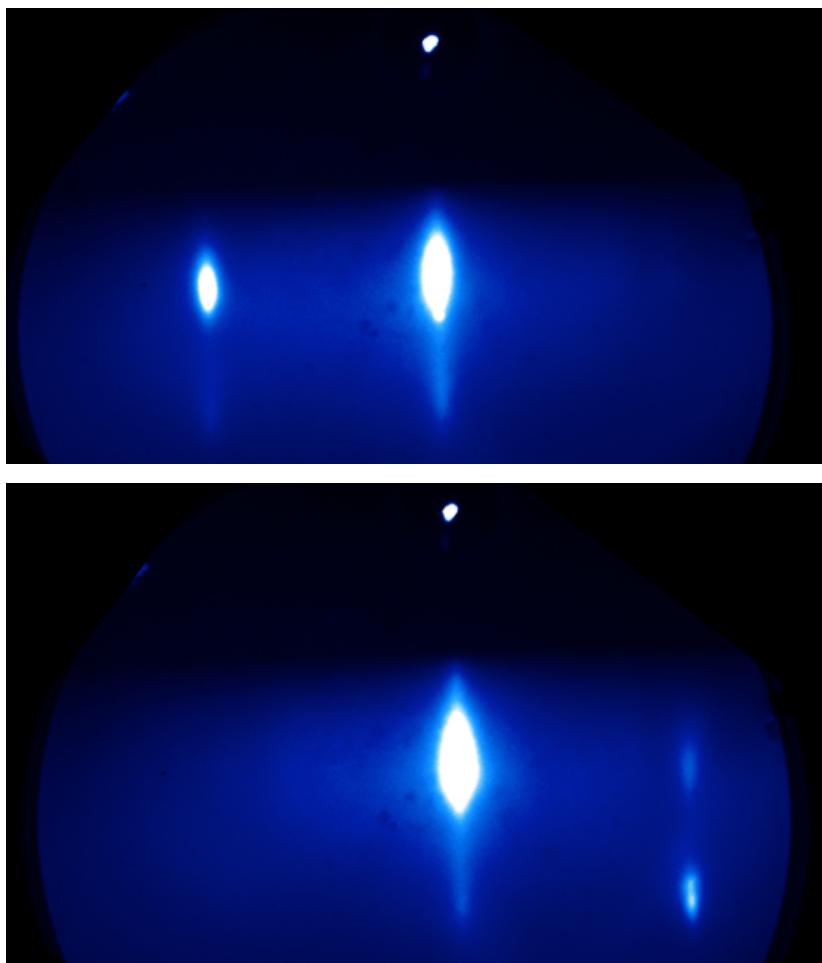


Figura 7.3 – Padrão de RHEED da superfície do GaAs após a remoção da camada de óxido nativo mostrando as linhas (0,0) e (0,-1) (superior) e as linhas (0,0) e (0,1) (inferior). Feixe eletrônico ao longo da direção [2-1-1]

Na Figura 7.4 mostramos o padrão de RHEED com azimuth na direção [0-11] que é perpendicular à [2-1-1]. A distância entre os planos atômicos (011) no GaAs massivo é de 3,998 Å. Utilizamos esse padrão de RHEED como referência para calibração da relação entre as distâncias entre as linhas de difração no espaço recíproco e a distância entre os planos atômicos. A partir da análise do RHEED obtemos que 98 pixels correspondem à 4,00 Å.

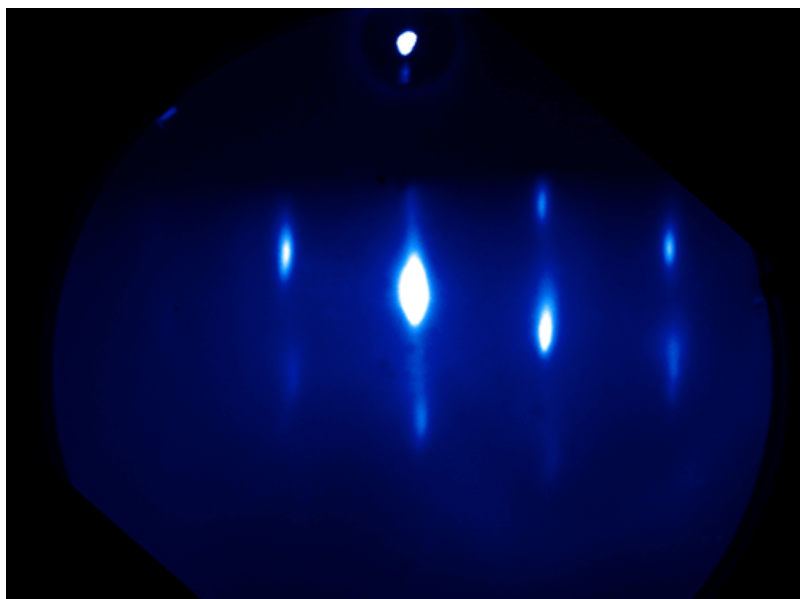


Figura 7.4 – Padrão de RHEED da superfície GaAs (111)B obtido com o feixe eletrônico ao longo da direção [0-11].

Por fim, apresentamos na Figura 7.5 o padrão de RHEED para uma orientação intermediária entre as direções [2-1-1] e [0-11]. Essa direção está localizada a cerca de 30° da direção [2-1-1] e foi identificada a partir mapa de projeções estereográficas [7.1] como sendo a direção [-2-13]. A separação entre esses planos atômicos corresponde a $1,511 \text{ \AA}$ no GaAs massivo. A partir da análise do RHEED, obtemos $1,51 \text{ \AA}$.

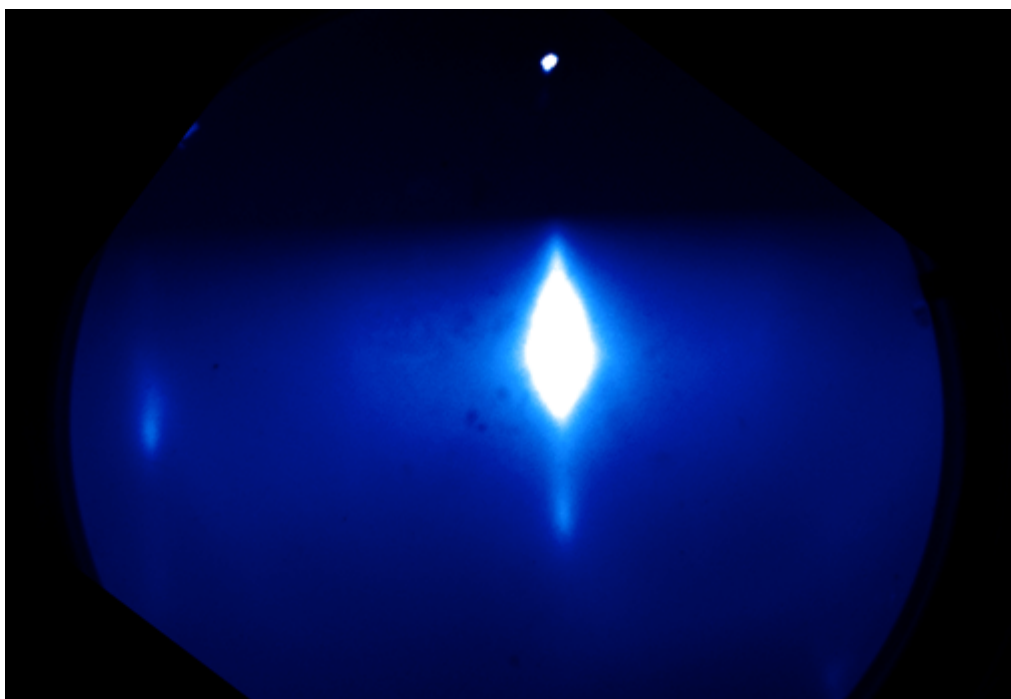


Figura 7.5 – Padrão RHEED do GaAs (111)B obtido com o feixe eletrônico ao longo da direção direção [-2-13].

O erro experimental estimado nas determinações dos espaçamentos interplanares é de 0,11 Å nos padrões de RHEED. Esse valor foi estimado a partir da análise de 200 imagens de RHEED, sendo 120 na etapa de desorção dos óxidos e preparação da superfície, e outras 80 na etapa de análise do recobrimento da superfície do GaAs.

A localização das linhas do RHEED nas imagens obtidas não é pontual, mas sim uma distribuição de luminosidade em torno de um máximo central. A identificação do centro dessa distribuição de intensidade que corresponde a uma linha apresenta estimativa máxima do intervalo de confiança de 0,11 Å. Assim, na determinação de um espaçamento interplanar de 2,31 Å, podemos alcançar um erro máximo equivalente a 4,7%.

Na Tabela 01, apresentamos as medidas dos espaçamentos entre planos atômicos, identificadas a partir da análise do RHEED, e a comparação com as respectivas distâncias definidas para o massivo do GaAs.

Direção	Distância medida (Å)	Distância do massivo (Å)	Desvio em relação ao volume massivo (%)
[2-1-1]	2,33	2,308	1,0
[0-11]	4,00	3,998	0,1
[-2-13]	1,51	1,511	0,1

Tabela 7.1 – Distâncias entre planos atômicos do GaAs (111) medidas pelo RHEED.

7.2 Reconstrução Superficial

A partir dos resultados da análise de RHEED é possível inferir sobre o tipo de reconstrução superficial das amostras.

O mapa estereográfico apresentado na Figura 7.6 mostra as diferentes direções para superfícies (111) de estruturas cúbicas. Os círculos preenchidos indicam as direções para uma estrutura cúbica de corpo centrado, e os círculos não preenchidos indicam as direções para uma estrutura cúbica de face centrada.

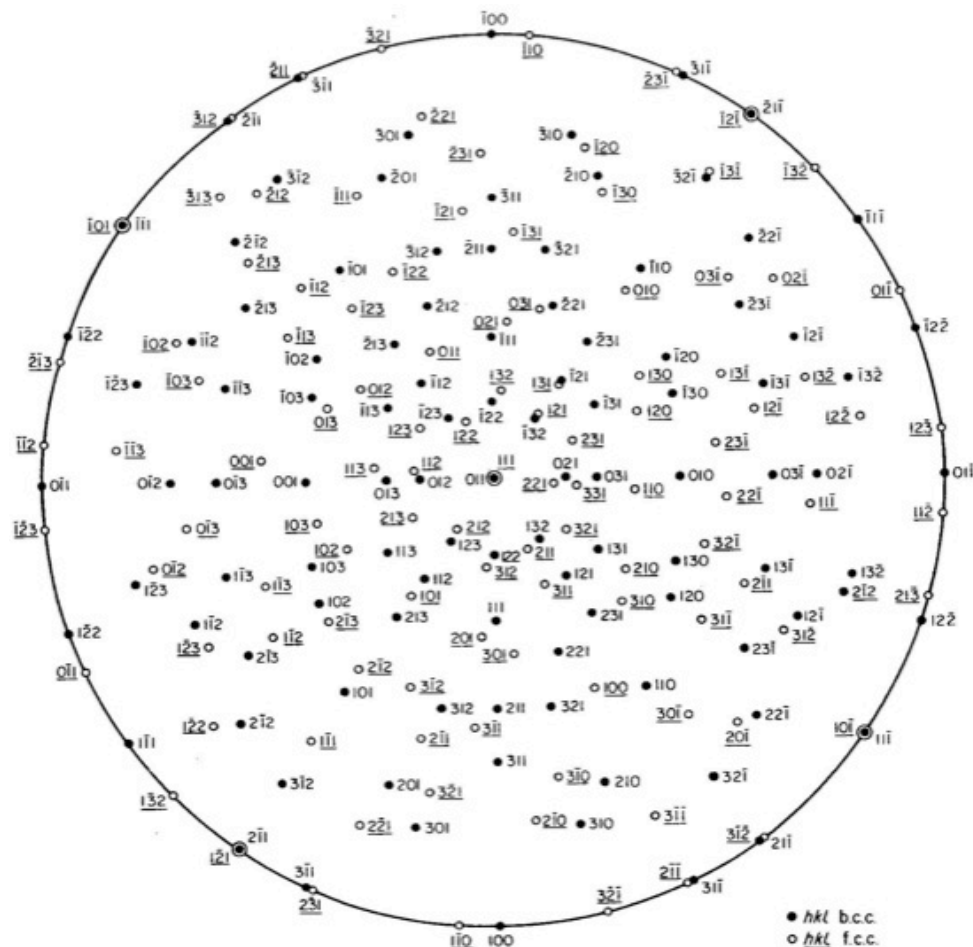


Figura 7.6 – Mapa de projeções estereográficas de uma superfície cúbica (111). Reproduzido da Ref. [7.1].

As direções identificadas pelo fabricante do GaAs (111)B usados nesse trabalho podem também ser identificadas segundo um diagrama de pontos em 2D, apresentado na Figura 7.7. Nela mostramos a superfície do GaAs (111)B e as direções de interesse observadas no padrão de RHEED.

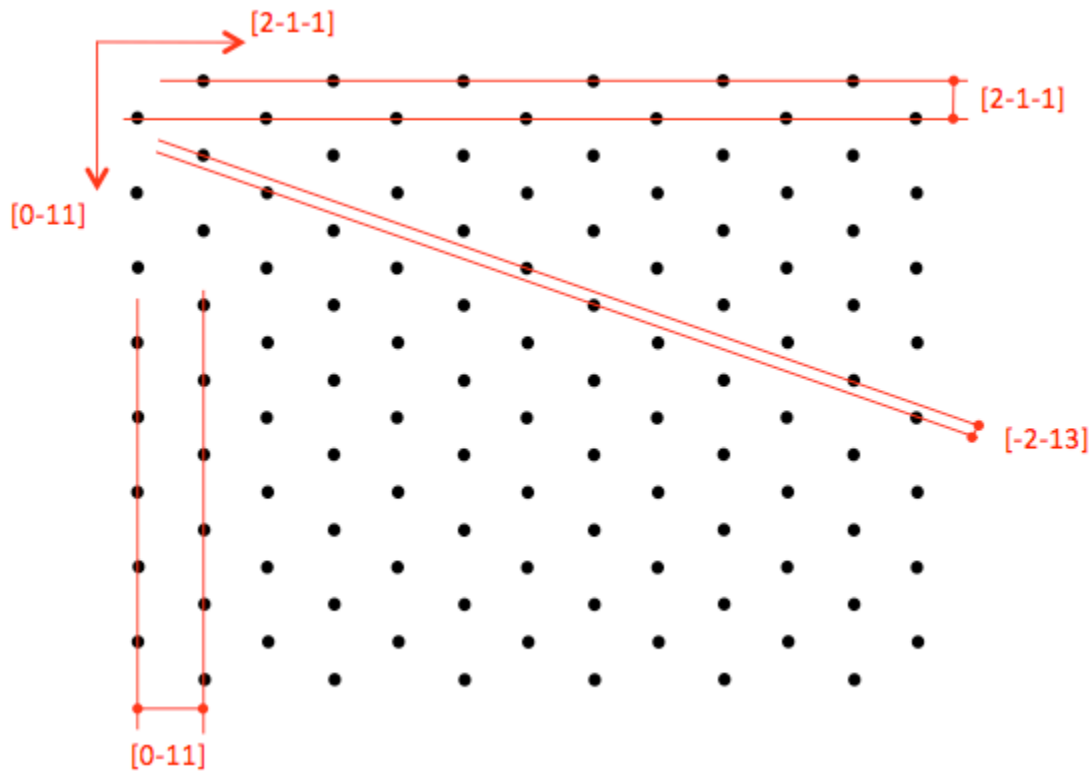


Figura 7.7 – Diagrama bidimensional de sítios atômicos de uma superfície cúbica (111) indicando algumas direções cristalográficas e espaçamentos interplanares.

A ausência de linhas intermediárias entre as linhas (0,0) e (0,1) para os padrões RHEED observados nas direções ortogonais $[2-1-1]$ e $[0-11]$ descarta uma reconstrução 2×2 e sugere uma reconstrução 1×1 .

Estudos sobre a reconstrução superficial do GaAs (111)B [7.5] sugerem inicialmente 2 padrões de reconstrução: um deles sendo de alta temperatura (*High Temperature* – HT), GaAs (111)B (1x1)HT; e outro de baixa temperatura (*Low Temperature* – LT) (GaAs (111)B (1x1)LT).

Conforme diferenciados no capítulo 2, a reconstrução LT apresenta maior recobrimento de As sobre a superfície em relação a reconstrução HT.

Como o procedimento de desorção de óxidos adotado na realização desse trabalho não fez uso de um fluxo de As (As_2 ou As_4), é esperado que a superfície preparada à 580 °C apresente, relativamente aos estudos citados [7.5], um baixo nível de recobrimento de As sobre a superfície.

Com isso, é plausível inferir que a reconstrução superficial encontrada para o GaAs (111)B utilizado nesse trabalho seja a de alta temperatura.

Nesse trabalho, portanto, identificamos a superfície GaAs(111)B reconstruída (1x1)HT com sendo a superfície de partida para todos os depósitos de Mn realizados.

7.3 Padrões de RHEED obtidos para Mn crescido à 400 °C

Os recobrimentos de Mn foram obtidos elevando a temperatura da célula de evaporação de Mn até 750 °C a uma taxa de 2,5 °C/min com o obturador fechado. Em seguida, após estabilizar a temperatura, o obturador individual da célula é aberto durante 20 minutos.

A Figura 7.8 mostra a evolução do padrão de RHEED segundo a orientação [0-11] durante o recobrimento de Mn da superfície GaAs(111)B reconstruída (1x1)HT. A imagem à esquerda foi obtida logo após o *shutter* da célula de evaporação de Mn ser aberto. A imagem à direita foi registrada após 2,5 minutos de recobrimento. Nela podemos observar a primeira alteração significativa no padrão de RHEED. A intensidade do padrão de difração correspondente a superfície de GaAs se atenua e surgem alguns pontos de difração.

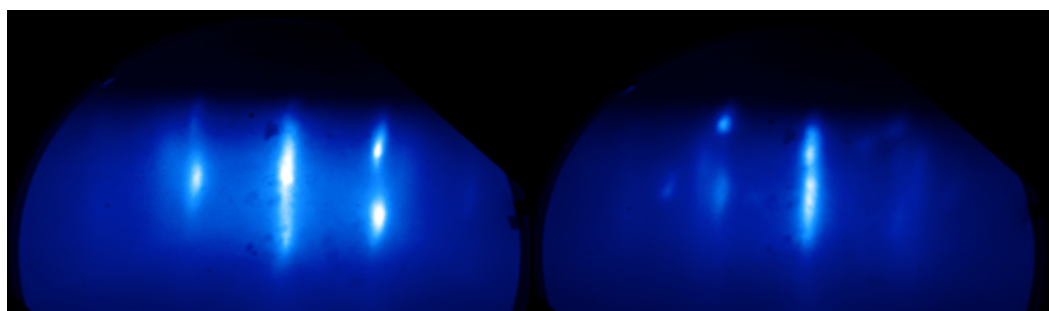


Figura 7.8 – Padrão de RHEED com o feixe eletrônico incidindo ao longo do azimute [0-11] da superfície GaAs (111)B reconstruída (1x1)HT imediatamente antes da abertura do *shutter* da célula de evaporação (esquerda) e após 2,5 minutos de recobrimento de Mn (direita).

Na Figura 7.9 identificamos as linhas (0,0) e (0,1) do GaAs (em vermelho) e também novas linhas resultantes do processo de recobrimento (em amarelo). No entanto, o padrão de difração pode também sugerir uma tendência à formação dos dois anéis de difração associados a um recobrimento policristalino. Percebe-se que as novas linhas, identificadas na figura, formam um ângulo em relação à orientação das linhas do substrato. Após 20 minutos de depósito ainda é possível identificar o padrão de RHEED correspondente a superfície inicial do substrato.

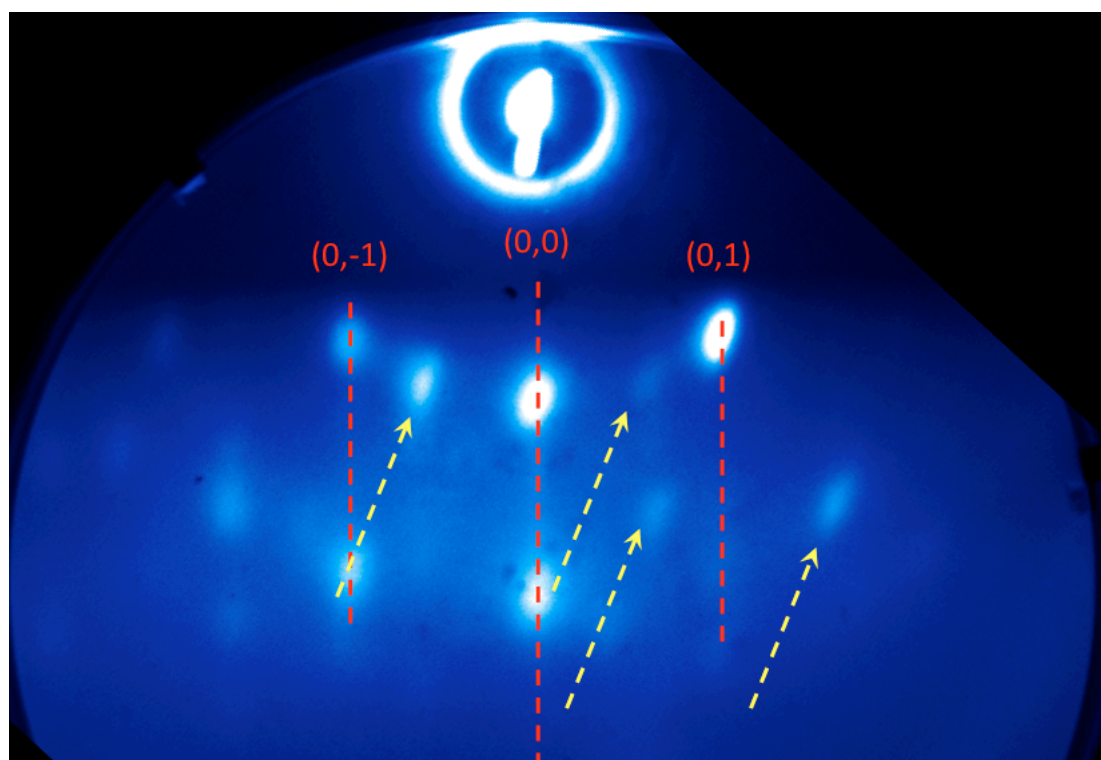


Figura 7.9 – Padrão de RHEED obtido após 20 minutos de depósito de Mn à 400 °C. Incidência do feixe eletrônico segundo a direção [0-11]

Na Figura 7.10 podemos observar o padrão de RHEED desse mesmo depósito com o feixe eletrônico ao longo da direção [2-1-1]. O padrão de difração sugere a formação de anéis de difração. Também é possível identificar novas linhas inclinadas (em amarelo) em relação ao padrão de referência do substrato.

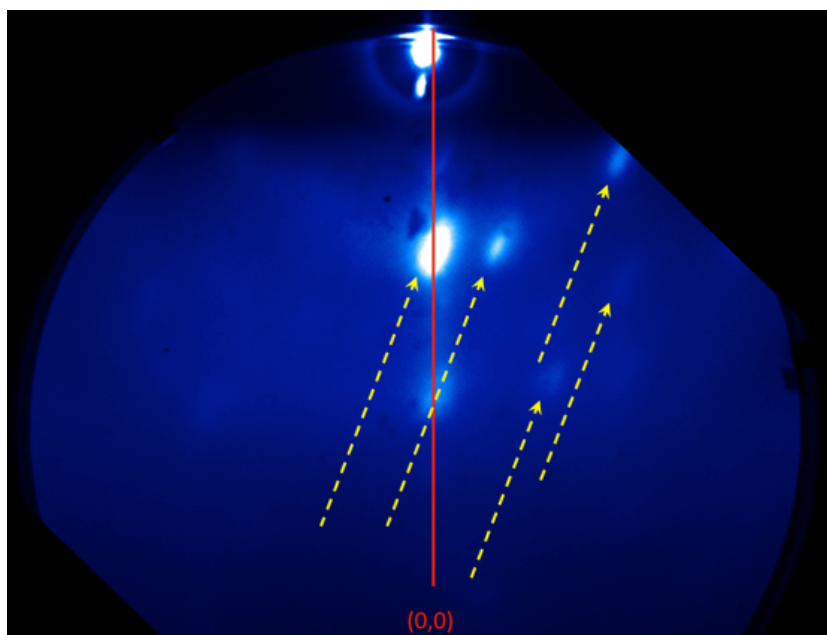


Figura 7.10 – Padrão de RHEED obtido com o feixe eletrônico ao longo da direção $[2-1-1]$ após 20 minutos de depósito de Mn à $400\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Na Figura 7.11, podemos observar um padrão de RHEED pós-depósito para uma direção intermediária entre as direções de referência do substrato. O padrão RHEED nessa direção foi encontrado mediante exploração de padrões existentes entre as direções determinadas pelo fabricante do substrato. A partir da direção de referência $[2-1-1]$, a amostra foi girada em ϕ até que fosse posicionada na direção $[0-11]$. Entre as duas direções foi identificado um padrão que, após consulta ao mapa de projeções estereográficas da figura 7.6, foi identificada como $[-2-13]$.

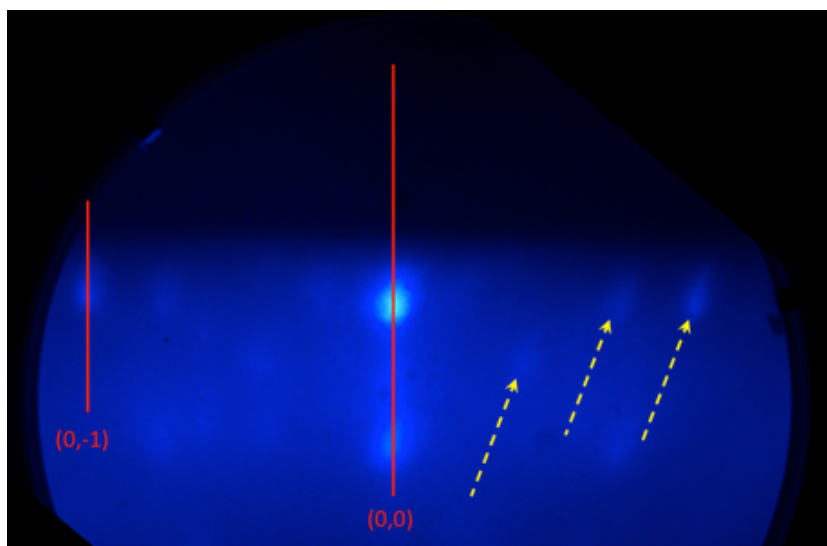


Figura 7.11 – Padrão de RHEED obtido após 20 minutos de depósito de Mn sobre GaAs (111)B (1x1)HT à 400 °C com o feixe eletrônico ao longo de uma direção intermediária as direções de referência do substrato.

A Figura 7.12 foi construída pela sobreposição ilustrativa de anéis e linhas de difração sobre a figura anterior e possibilita uma identificação mais clara desses padrões.

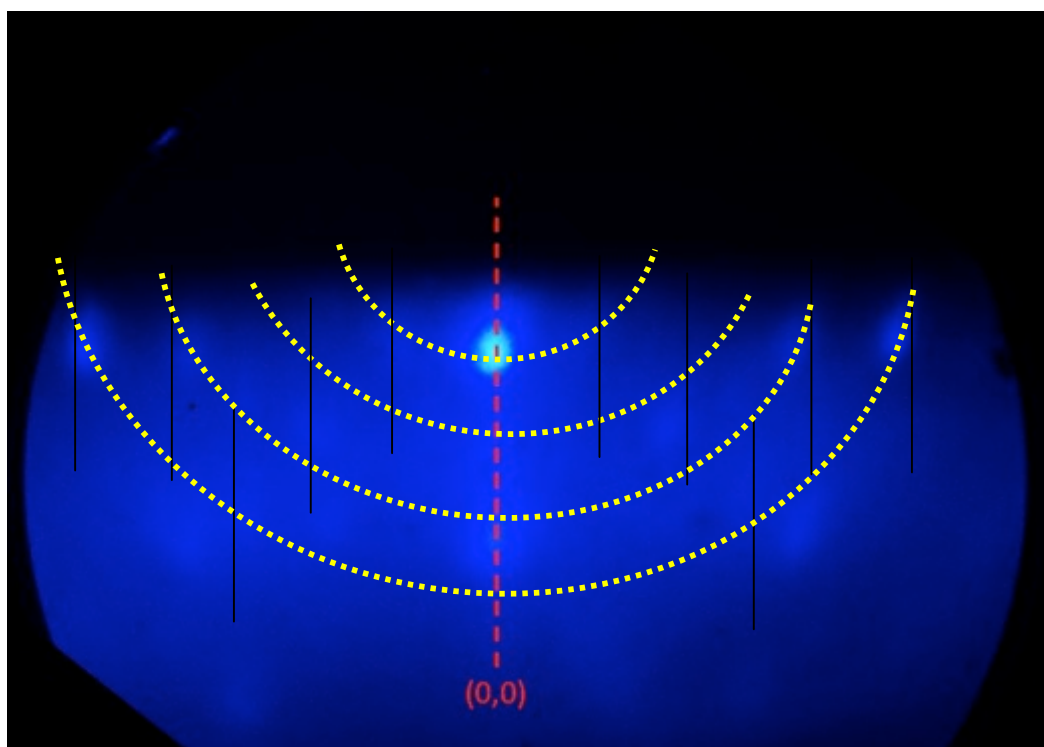


Figura 7.12 – Ilustração identificando anéis e linhas de difração sobre a Figura 7.11.

A Tabela 7.2 reúne as distâncias correspondentes entre planos atômicos obtidas por meio da análise das imagens do RHEED após 20 minutos de depósito de Mn.

d (Å)	Direções
6,52	[0-11]
2,52	[0-11]
8,32	[2-1-1]
4,62	[2-1-1]
2,94	[2-1-1]
5,67	Intermediária
3,37	intermediária
2,56	intermediária
1,72	intermediária

Tabela 7.2 – Valores médios obtidos pela análise RHEED para as distâncias entre planos atômicos correspondentes ao recobrimento de Mn à 400 °C com o feixe eletrônico incidindo ao longo de três direções no plano (111) do GaAs.

Para a identificação preliminar dos compostos formados recorreremos às bases de dados de difração de pó (*Powder Diffraction File* – PDF), mantida pelo *The International Centre for Diffraction Data* – ICDD.

Ao comparar os espaçamentos interplanares encontrados com as distâncias da base de dados se deve também levar em conta que podem ocorrer tensionamentos nos compostos formados, alterando sutilmente as distâncias medidas. Esses tensionamentos podem ocorrer, por exemplo, devido ao desajuste de parâmetros de rede (em inglês, *misfit*) no caso de uma nucleação e crescimento epitaxiais. Segundo o artigo de revisão de Däweritz [7.2], apenas descasamentos inferiores a 5% são aceitáveis para crescimentos epitaxiais.

A seguir serão listadas algumas possíveis identificações de compostos formados após as deposições de Mn. Utilizamos uma incerteza máxima, da ordem de 5%, que é da mesma ordem do erro experimental nas medidas das distâncias interplanares obtidas nas análises de RHEED.

d medido no RHEED (Å)	Possível composto	plano	d tabelado (Å)	Estrutura
6,52 ± 0,33	Mn _{2,896} As ₂	(002)	6,4853	monoclínica
	Mn ₃ As ₂	(001)	6,7116	monoclínica
5,67 ± 0,28	Mn _{2,896} As ₂	(-202)	5,5493	monoclínica
	Mn _{1,99} As _{0,967}	(100)	5,5103	hexagonal
4,62 ± 0,23	Mn ₅ As ₄	(022)	4,5481	ortorrômbica
4,16 ± 0,21	Mn _{2,896} As ₂	(-203)	4,262	monoclínica
	Mn ₃ As	(004)	4,100	ortorrômbico
3,37 ± 0,17	Mn ₅ As ₄	(041)	3,3094	ortorrômbica
	Mn _{2,896} As ₂	(-402)	3,3878	monoclínica
	Mn ₃ As ₂	(111)	3,4259	monoclínica
	Mn ₄ As ₃	(111)	3,2669	monoclínica
	MnAs	(100)	3,2200	hexagonal
	Mn ₃ As	(102)	3,4500	ortorrômbica
	Mn ₂ As	(101)	3,2300	tetragonal
2,94 ± 0,15	Mn ₅ As ₄	(042)	2,9918	ortorrômbica
	Mn _{2,896} As ₂	(-311)	2,9231	monoclínica
	Mn ₃ As ₂	(-311)	2,9248	monoclínica
	Mn ₄ As ₃	(11-2)	2,9173	monoclínica
	MnAs	(101)	2,8060	hexagonal
2,56 ± 0,13	Mn ₅ As ₄	((043)	2,6194	ortorrômbica
	Mn _{2,896} As ₂	(-114)	2,5265	monoclínica
	Mn ₃ As ₂	(204)	2,6091	monoclínica
	Mn ₄ As ₃	(31-2)	2,5777	monoclínica
	Mn ₂ As	(111)	2,4500	tetragonal
	Mn ₃ Ga	(020)	2,6725	ortorrômbica
	Ga ₅ Mn ₈	(222)	2,5960	cúbica

Tabela 7.3 – Identificação preliminar dos possíveis compostos formados após depósito de 20 minutos de Mn sobre GaAs (111)B reconstruído (1x1)HT à 400 °C.

Nessa tabela, a distância ($4,16 \pm 0,21$) Å corresponde a metade da distância 8,32 Å encontrada para a orientação [2-1-1] do substrato GaAs (111). Uma eventual confirmação da formação desse composto implicaria numa reconstrução superficial com multiplicidade 2x.

Consideremos em nossa análise, como referência, o diagrama de fase binário As-Mn observado em sistemas massivos apresentado na Figura 12.

A partir dele podemos inferir que a formação dos compostos de mais baixas temperaturas são preferencialmente favorecidos (entre temperatura ambiente e 400 °C). Esse diagrama de fase também servirá como referência para inferirmos os compostos mais prováveis de serem formados a partir de uma dada estequiometria superficial determinada a partir de análises de XPS realizadas.

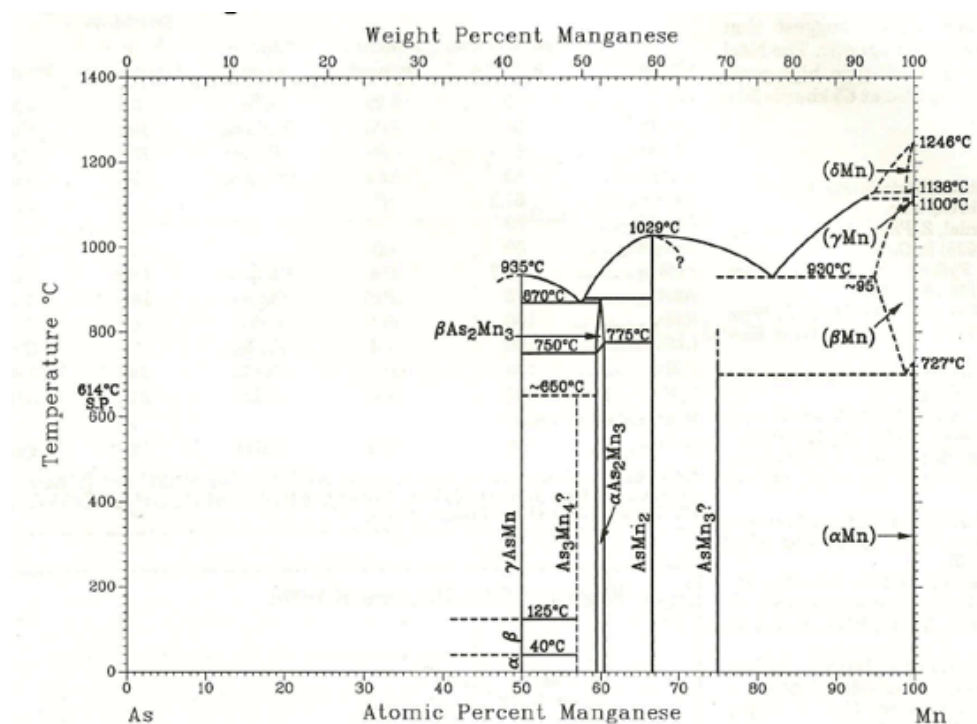


Figura 7.12 – Diagrama de fase do sistema binário As-Mn. Reproduzido da Ref. [7.3]

A seguir, faremos a análise de padrões de RHEED obtidos para as deposições de Mn realizadas a temperaturas de 300 °C, 200 °C e à temperatura ambiente sem recozimento térmico. Por fim, serão apresentados os resultados da análise de uma amostra produzida a temperatura ambiente

que, em seguida, foi submetida a um recozimento térmico. Os espaçamentos interplanares apresentados na Tabela 7.3, também foram encontrados para as demais temperaturas de depósito.

Uma análise mais detalhada dos compostos identificados será feita e discutida no próximo capítulo.

7.4 Padrões de RHEED obtidos para Mn crescido à 300 °C

A Figura 7.13 mostra um padrão de RHEED registrado após 20 minutos de recobrimento de Mn sobre a superfície do GaAs (111) (1x1)HT para a direção [0-11]. Nele se identifica o surgimento de novos pontos no padrão de RHEED. Percebe-se na figura que ainda é possível identificar as linhas (0,0), (0,-1) e (0,1) do GaAs. Assim como citado para amostra à 400°C, é possível observar que as linhas (em amarelo) do padrão de difração formam um ângulo em relação a orientação das linhas do substrato.

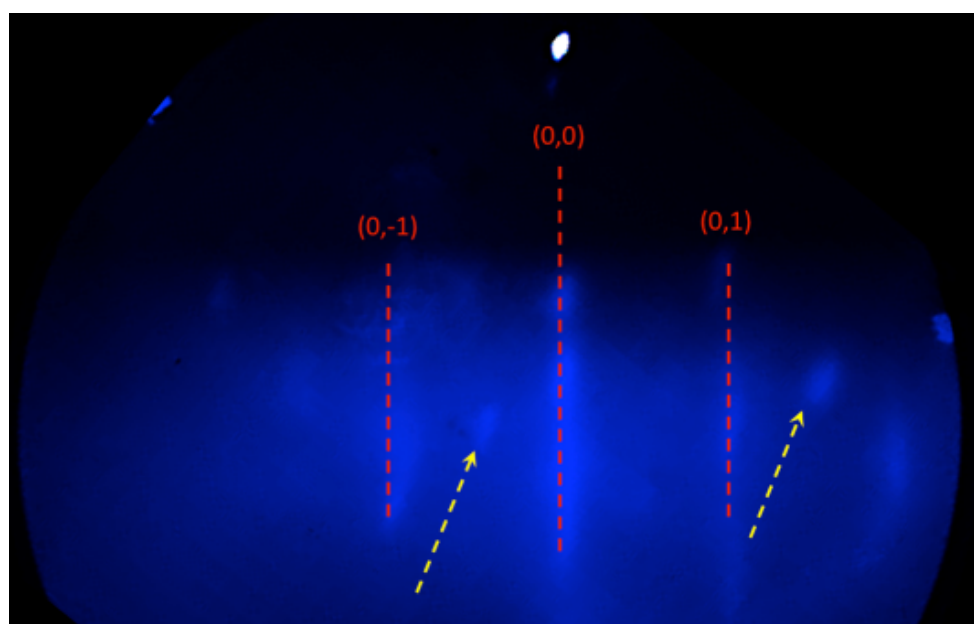


Figura 7.13 – Padrão RHEED após 20 minutos de depósito de Mn sobre GaAs (111)B (1x1)HT [0-11] à 300 °C.

Na Figura 7.14 mostramos o padrão de RHEED obtido após a deposição segundo a direção [2-1-1] de incidência do feixe eletrônico.

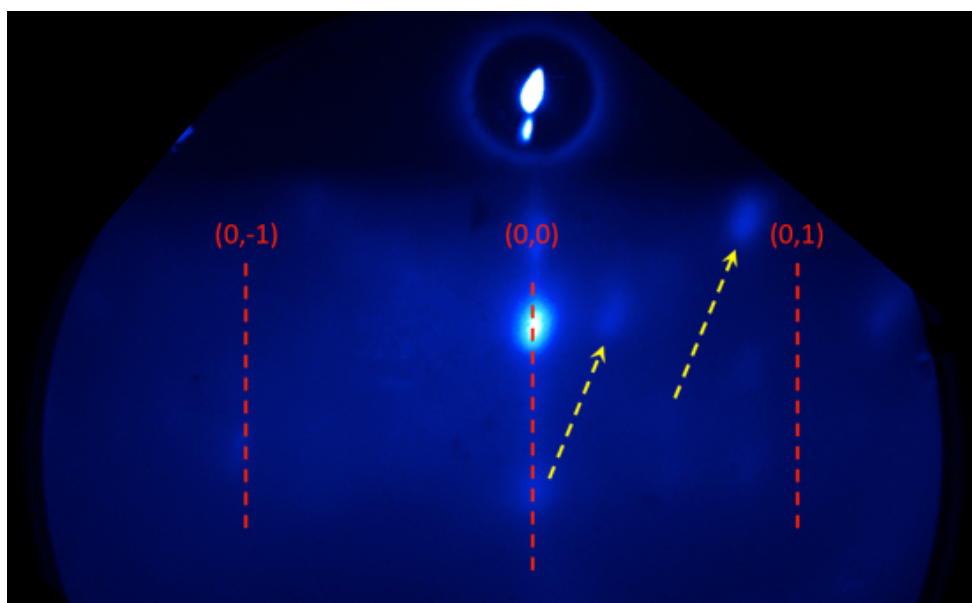


Figura 7.14 – Padrão de RHEED após 20 minutos de depósito de Mn sobre GaAs (111)B (1x1)HT [2-1-1] à 300 °C.

Na Figura 7.15 mostramos um padrão de RHEED obtido após a deposição para uma direção intermediária entre as direções de referência do substrato.

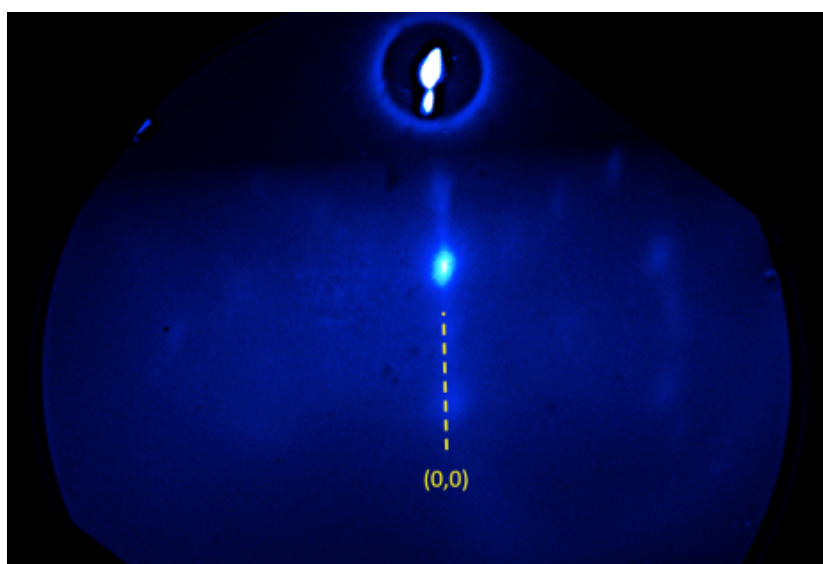


Figura 7.15 - Padrão de RHEED após 20 minutos de depósito de Mn sobre GaAs (111)B (1x1)HT à 300 °C para o feixe eletrônico incidindo ao longo de uma direção intermediária entre as direções de referência do substrato.

7.5 Padrões de RHEED obtidos para Mn crescido à 200 °C

A Figura 7.16 mostra um padrão de RHEED registrado após 20 minutos de recobrimento de Mn sobre a superfície do GaAs (111) (1x1)HT. Nele se identifica o surgimento de dois pontos no padrão RHEED para a direção [0-11]. As linhas (0,0); (0,-1) e (0,1) do substrato GaAs ainda podem ser identificadas. A linha tracejada na cor amarela indica o ângulo de inclinação das linhas de difração que surgiram no RHEED após o depósito.

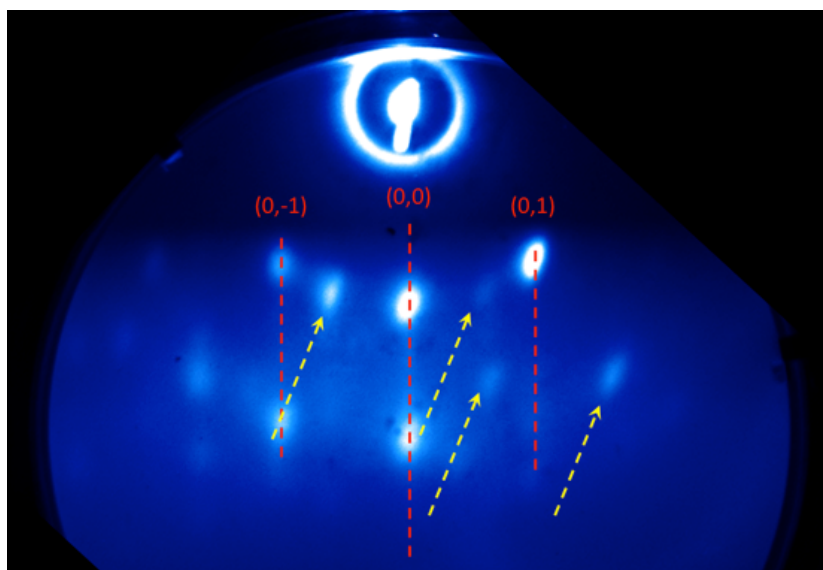


Figura 7.16 – Padrão de RHEED após 20 minutos de depósito de Mn sobre GaAs (111)B reconstruída (1x1)HT [0-11] à 200 °C.

Na Figura 7.17, podemos observar o padrão RHEED pós-depósito, segundo a direção [2-1-1].

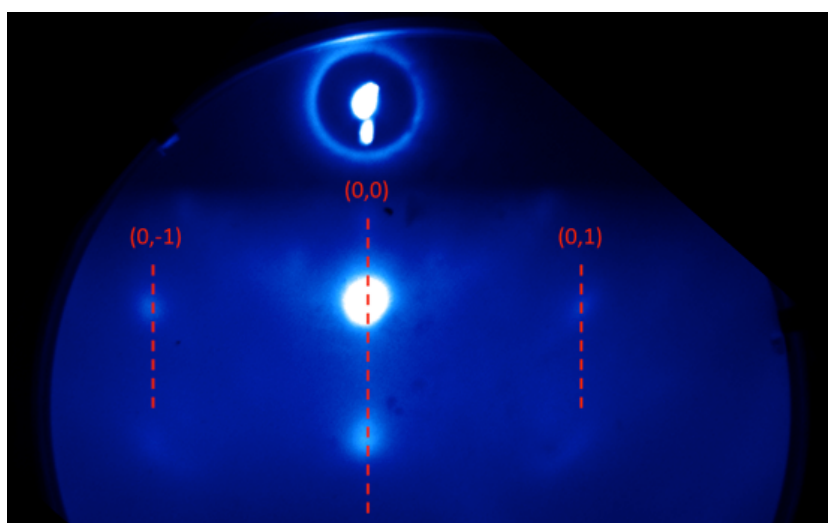


Figura 7.17 – Padrão de RHEED após 20 minutos de depósito de Mn sobre GaAs (111)B reconstruído (1x1)HT [2-1-1] à 200 °C.

Na Figura 7.18 mostramos um padrão de RHEED obtido após o depósito para o feixe eletrônico incidindo ao longo de uma direção intermediária entre as direções de referência do substrato.

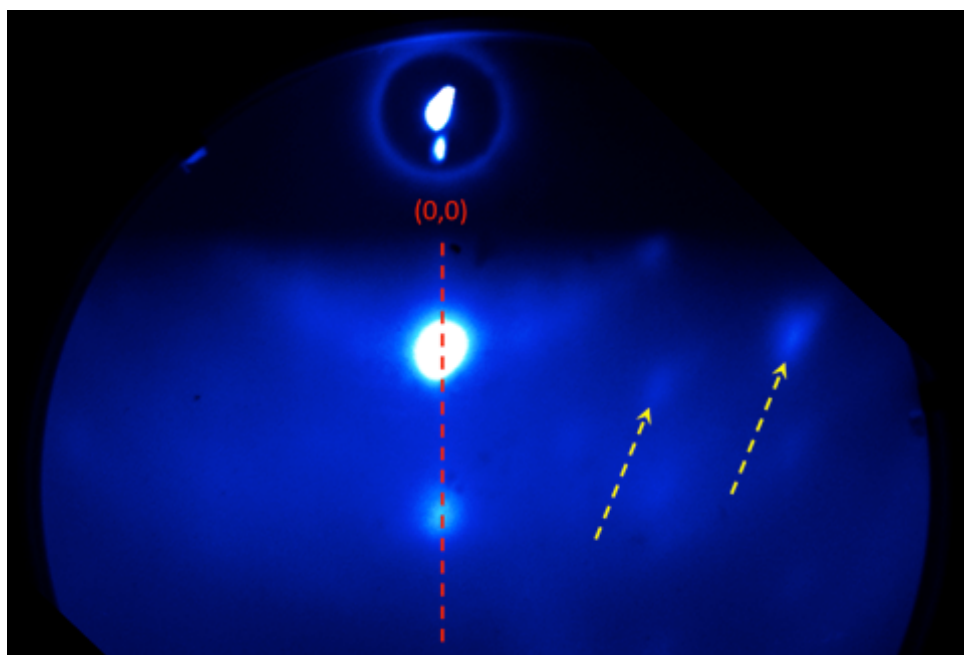


Figura 7.18 – Padrão de RHEED obtido após 20 minutos de depósito de Mn sobre GaAs (111)B reconstruído (1x1)HT à 200 °C para o feixe eletrônico incidindo em uma direção intermediária entre as direções de referência do substrato.

A Figura 7.19 mostra a evolução do padrão de RHEED ao longo dos 20 minutos de depósito de Mn sobre a superfície de GaAs (111)B reconstruída (1x1)HT. O registro é constituído por 12 fotografias tomadas a cada aproximadamente 1,5 minutos. A partir de 4,5 minutos podemos observar uma evidência de uma reconstrução tipo $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})$, encontrada no diagrama de fase (Figura 2.8) entre as reconstruções de superfície (1x1)HT e (1x1)LT, devido ao contato do Mn com a superfície do GaAs [7.5].

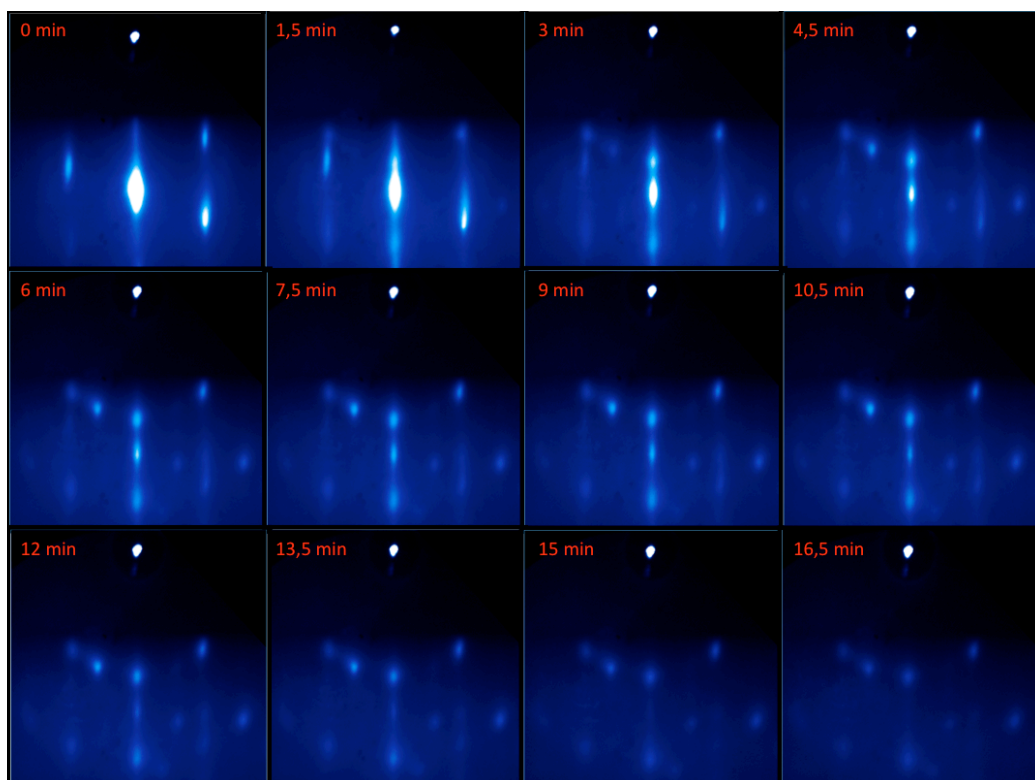


Figura 7.19 – Evolução do padrão de RHEED durante o depósito de 20 minutos de Mn sobre GaAs (111)B (1x1)HT no azimute [0-11] em 200 °C. O registro cronológico é apresentado da esquerda para direita e de cima para baixo.

A amostra crescida e analisada pelo RHEED à 200°C sugere que o recobrimento da superfície tende a formar um depósito policristalino.

7.6 Resultados do RHEED da amostra à temperatura ambiente

Apresentamos a seguir os resultados após a evaporação de 20 minutos de Mn a temperatura ambiente.

Constatou-se que até aproximadamente 5 minutos de evaporação nenhuma modificação significativa no padrão de RHEED pode ser observada.

O recobrimento da superfície continuou como previsto e o resultado foi a atenuação progressiva das linhas de difração. O resultado sugere que a superfície da amostra tornou-se progressivamente amorfa. Na Figura 7.20 mostramos 3 imagens separadas por aproximadamente 2 minutos revelando

o desaparecimento das linhas do padrão de RHEED da superfície do GaAs (111) com feixe eletrônico incidindo segundo o azimute [0-11]

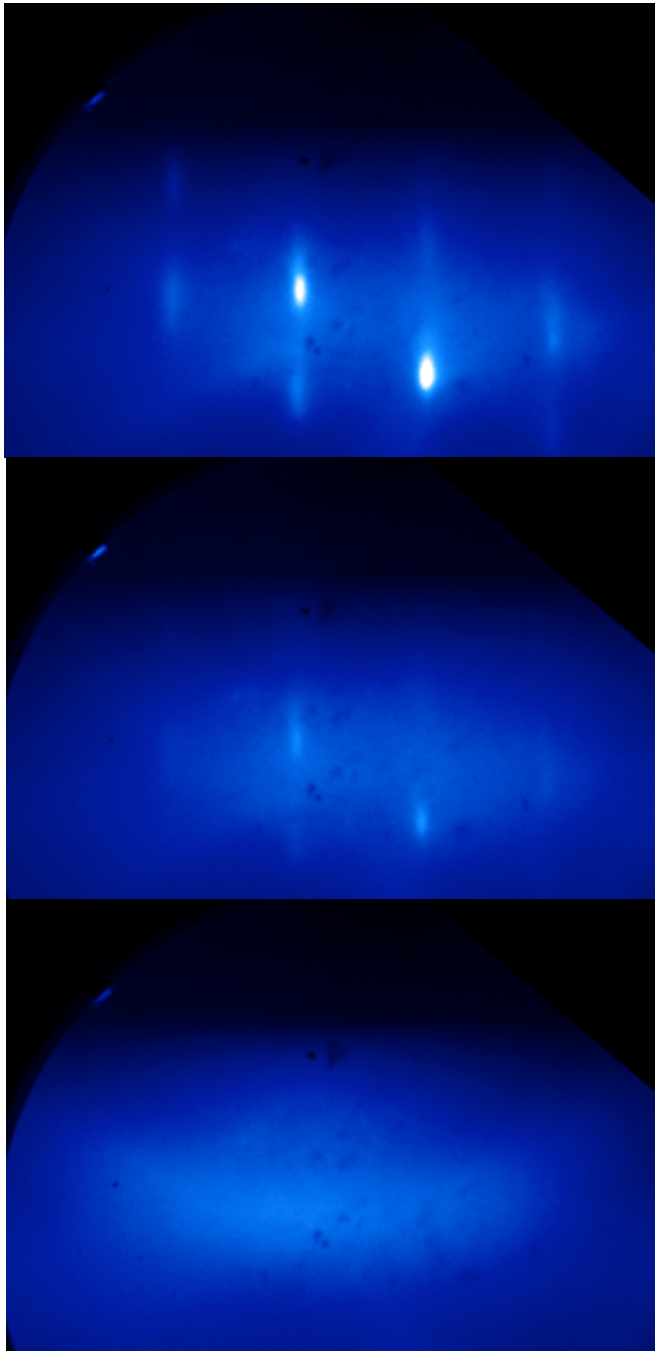


Figura 7.20 – Degradação do padrão de RHEED no azimute [0-11] durante depósito de Mn sobre GaAs (111)B (1x1)HT em temperatura ambiente.

Após 20 minutos de deposição de Mn não ocorreram mudanças no padrão de RHEED.

7.7 Padrões de RHEED obtidos para Mn crescido à temperatura ambiente seguido de recozimento térmico

A última das amostras que apresentamos é um depósito de Mn produzido em temperatura ambiente como descrito na seção anterior.

O tempo de depósito de Mn foi de aproximadamente 5 minutos. Após esse tempo obtivemos o padrão de RHEED correspondente a superfície amorfa mostrado na Figura 7.20.

Imediatamente após o fechamento do *shutter*, a amostra passou a ser aquecida sob taxa de aproximadamente 6 °C/minuto até atingirmos 400 °C.

A Figura 7.21 mostra as primeiras transformações ocorridas na superfície. O padrão RHEED corresponde a cerca de 45 minutos de tratamento térmico e uma temperatura de aproximadamente 280 °C. É possível identificar na figura a formação de anéis, indicativo de uma superfície policristalina em formação.

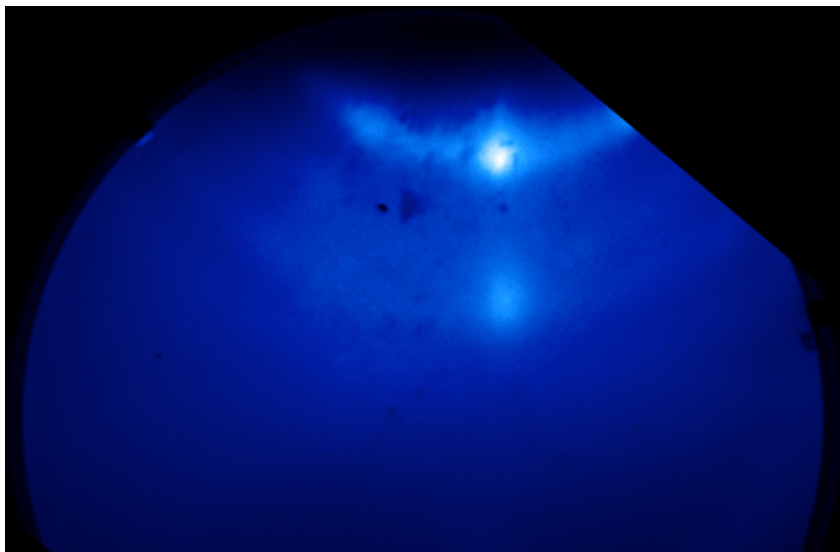


Figura 7.21 – Padrão de RHEED correspondente ao início da recristalização à 250 °C de um depósito de Mn na superfície do GaAs (111) (1x1)HT sob recozimento térmico a uma taxa de 6 °C/min.

Na Figura 7.22 mostramos um padrão de RHEED obtido após aproximadamente 1h de recozimento térmico com o feixe incidindo na amostra segundo o azimute [2-1-1].

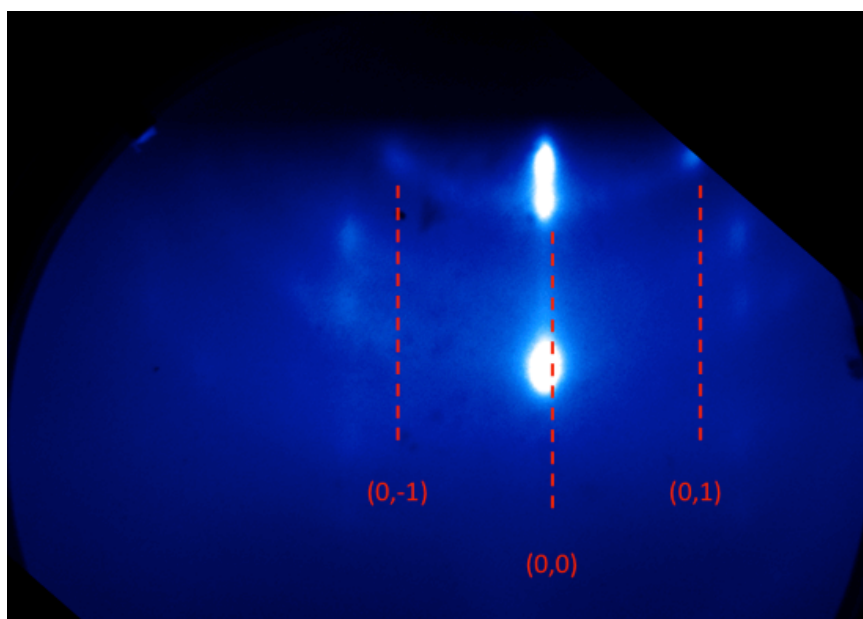


Figura 7.22 – Padrão de RHEED obtido para um depósito à temperatura ambiente de Mn sobre a superfície do GaAs (111)B reconstruída (1x1)HT após uma 1 h de recozimento térmico sob taxa de aquecimento de aproximadamente 6 °C/min.

Em relação aos resultados obtidos para as demais amostras constatamos que os padrões de RHEED não exibem padrões de difração inclinados em relação às linhas de referência do substrato.

7.7 Difratoograma de raios X das amostras

Apresentamos a seguir os difratogramas de raios X dos depósitos de Mn obtidos utilizando a geometria θ -2 θ com varredura de 2°/minuto utilizando radiação k_{α} do Cobre, cujo comprimento é de onda igual a 1,5418 Å.

A Figura 7.23 mostra o difratograma de um substrato de GaAs (111)B antes do depósito. Nele identificamos as reflexões de Bragg dos planos (111) do GaAs Ampliando regiões do difratograma, mostramos os desdobramentos dessas reflexões devido à presença das radiações k_{α_1} e k_{α_2} do Cu.

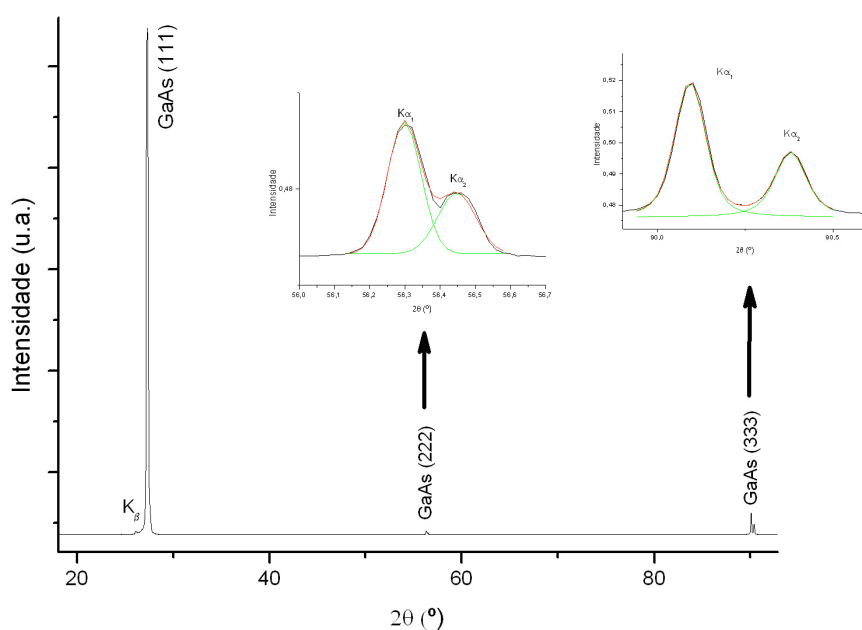


Figura 7.23 – Difratoograma de raios X de um substrato GaAs (111)B.

A Figura 7.24 mostra a sobreposição dos difratogramas de raios X obtidos para as amostras produzidas em 400 °C, 300 °C, 200 °C e em temperatura ambiente.

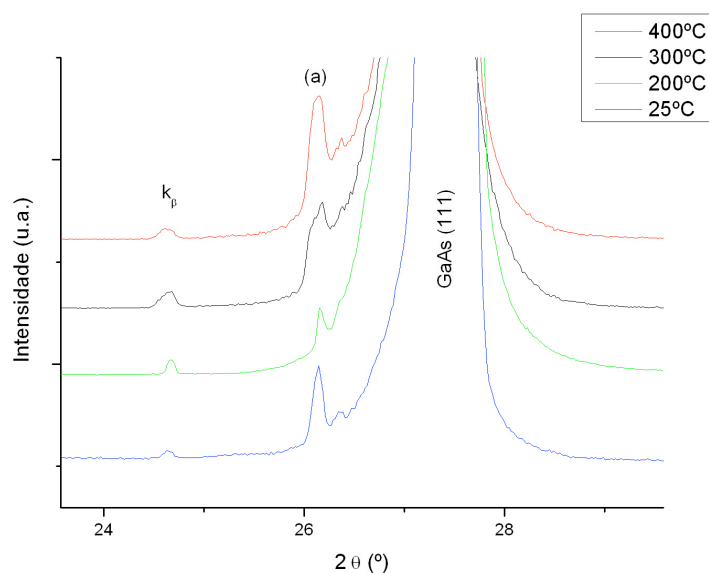


Figura 7.24 – Difratoogramas de raios X de depósitos de Mn sobre substratos de GaAs (111)B mantidos em diferentes temperaturas.

Nessa figura, é possível identificar 2 formações a esquerda da base da reflexão GaAs(111). A primeira delas corresponde reflexão de Bragg do GaAs(111) para a radiação k_{β} do cobre ($2\theta = 24,6^{\circ}$) presente na radiação emitida pelo tubo de raios X. A segunda, em $2\theta = 26,2^{\circ}$ corresponde a presença da radiação L_{α} do tungstênio, cujo comprimento de onda é de $1,477 \text{ \AA}$ [7.6]. A presença dessa radiação ocorre devido a efeitos de contaminação do alvo de cobre pela evaporação do filamento de tungstênio no tubo de raios X. Portanto, são contribuições espúrias.

Na Figura 7.25 é possível claramente perceber assimetrias na base da reflexão de Bragg correspondente aos planos GaAs (111). Estimamos um ângulo médio para a centróide de um pico associada a essa assimetria em torno de $2\theta = 27,6^{\circ}$, onde são esperadas contribuições dos compostos MnAs e MnGa conforme fichas PDF/ICDD. A esquerda dessa reflexão, encontramos ainda evidência de assimetria que podem ser associadas aos compostos ternários $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ [7.7]

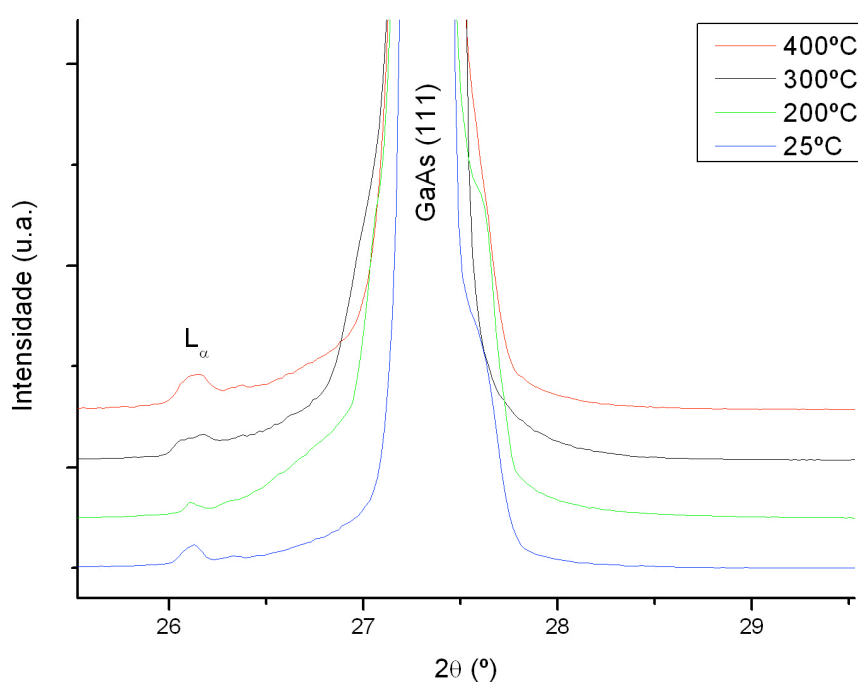


Figura 7.25 – Difratoograma de raios X mostrando assimetrias em torno da reflexão Bragg correspondente aos planos (111) do GaAs para depósitos de Mn realizados em diferentes temperaturas.

Na Figura 7.26, também é possível observar assimetrias em torno das reflexões (333) do GaAs e o desdobramento dessa reflexão devido as radiações $k_{\alpha 1}$ e $k_{\alpha 2}$ do Cu.

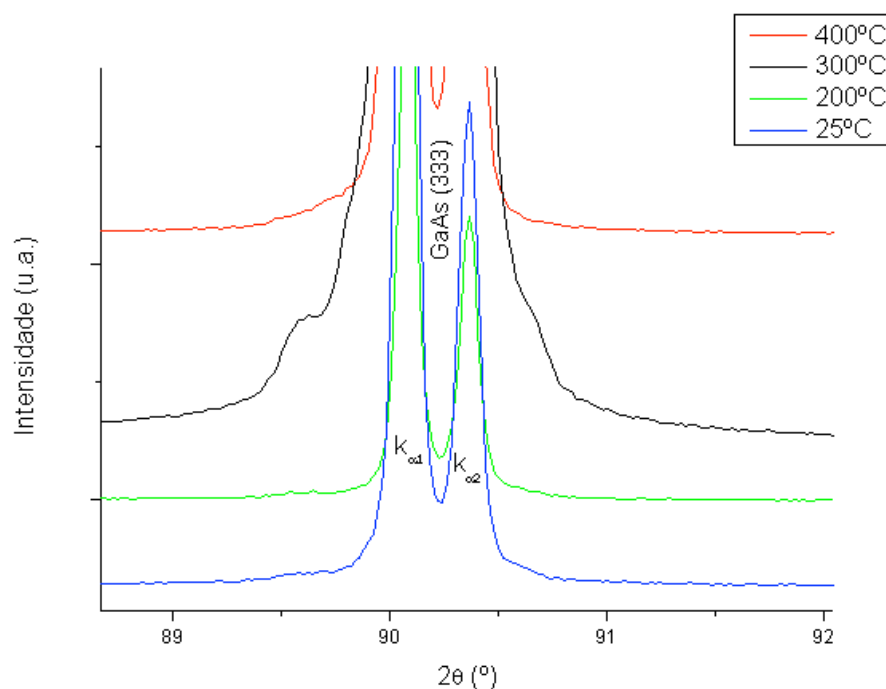


Figura 7.26 – Difratomogramas de raios X mostrando assimetrias ao redor das reflexões de Bragg (333) do GaAs.

Nas figuras 7.27, 7.28 e 7.29, apresentamos outras reflexões fracas que pudemos identificar em diferentes regiões angulares do difratograma registrado.

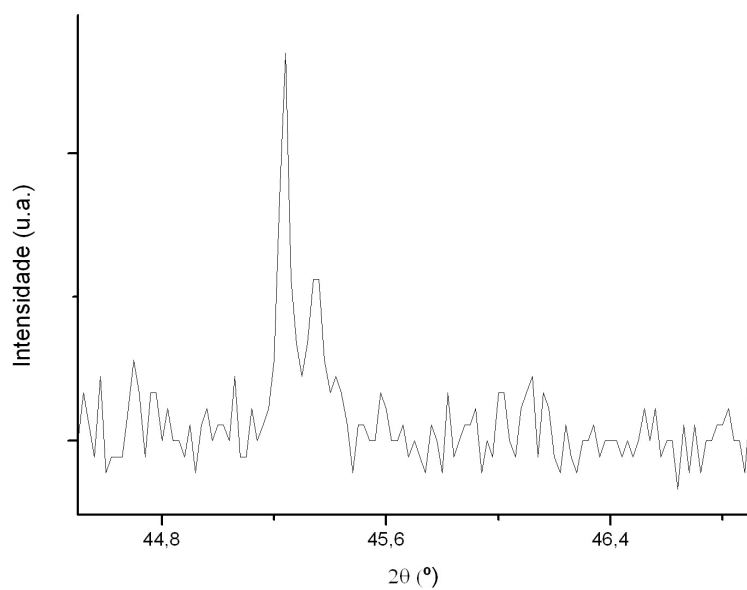


Figura 7.27 – Formações encontradas em aproximadamente $2\theta = 45,3^\circ$.

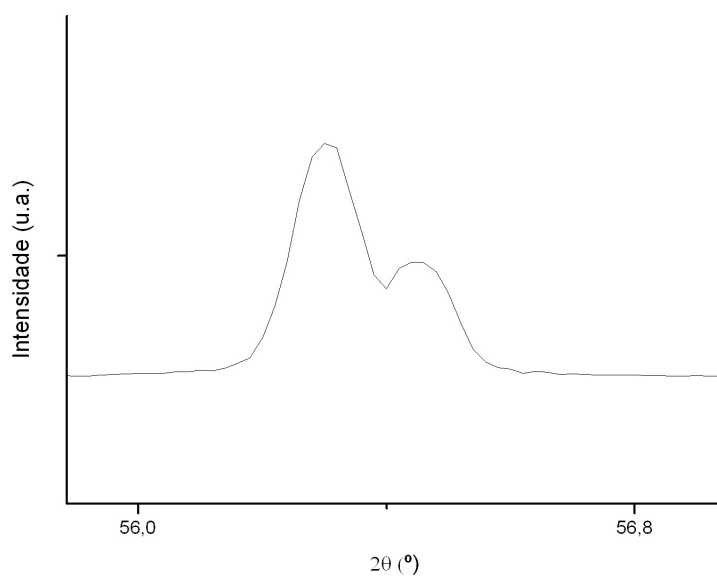


Figura 7.28 – Reflexão de Bragg (222) do GaAs, proibida mas observável, em aproximadamente $2\theta = 56,4^\circ$.

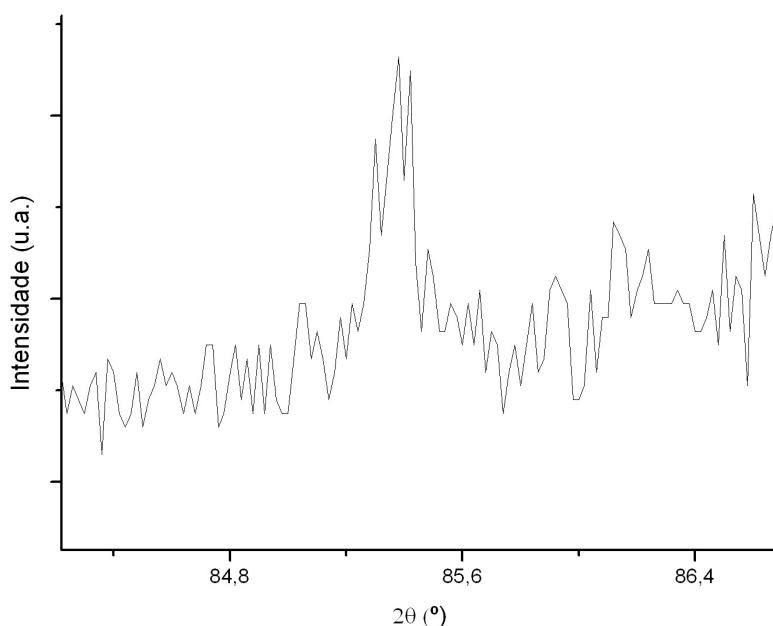


Figura 7.29 – Formações encontradas em aproximadamente $2\theta = 85,4^\circ$.

A formação em $85,4^\circ$ pode representar a radiação L_α do Tungstênio para o plano de Bragg (333) do GaAs. Porém, para radiação k_α do Cobre, também é possível encontrarmos planos de Bragg de possíveis compostos nessa posição angular.

Foram encontradas as distâncias entre planos atômicos associadas as centróides das assimetrias ao redor das principais reflexões de Bragg do GaAs. Como a difração de raios X é uma técnica que fornece informação estrutural volumétrica de caráter global dos recobrimentos, penetrando vários micrometros no substrato de GaAs, a informação contida e a confiabilidade dessas medidas não pode ser ignorada.

Os possíveis compostos formados na interface Mn/GaAs, de acordo com as distâncias d obtidas, são apresentados na Tabela 7.4.

2 θ medido (°)	d medido no XRD (Å)	Possível composto	plano	d tabelado (Å)	Estrutura
89,6	3,28	Mn ₄ As ₃	(111)	3,27	monoclínica
		Mn ₃ As ₂	(40-3)	3,3	monoclínica
90,6	3,24	MnAs	(100)	3,22	hexagonal
		Mn _{2,896} As ₂	(004)	3,24	monoclínica
		Mn ₂ As	(101)	3,23	tetragonal
45,3	2,00	Mn ₂ As	(112)	2,03	tetragonal
		Mn ₃ As	(107)	1,99	ortorrômbica
85,4	1,14	MnAs	(114)	1,13	hexagonal
		Mn ₂ As	(115)	1,14	tetragonal
		MnGa	(311)	1,14	tetragonal

Tabela 7.4 – Identificação preliminar dos possíveis compostos de Mn formados conforme nossa análise dos difratogramas de raios X.

7.8 Espectros de XPS das amostras

O equipamento utilizado para efetuar as medidas das amostras no LSI, foi o Multilab ESCA 3000 da VG Microtech operando com radiação k_{α} (1253,6 eV) do Mg. Todos os espectros de XPS mostrados foram transladados em energia tomando por referência a borda da banda de valência. Essa mesma translação também foi obtida a partir do sinal residual tênue da presença de carbono adventício C 1s está situado na energia de ligação 284,5 eV. Portanto, todos os efeitos de carregamento elétrico das amostras foram, em princípio, removidos. Assim, os deslocamentos em energia apresentados refletem deslocamentos de energia decorrentes de ligações químicas dos elementos na superfície dos depósitos.

Apresentamos na Figura 7.30 o espectro XPS de exploração (*survey*) das amostras produzidas em diferentes temperaturas.

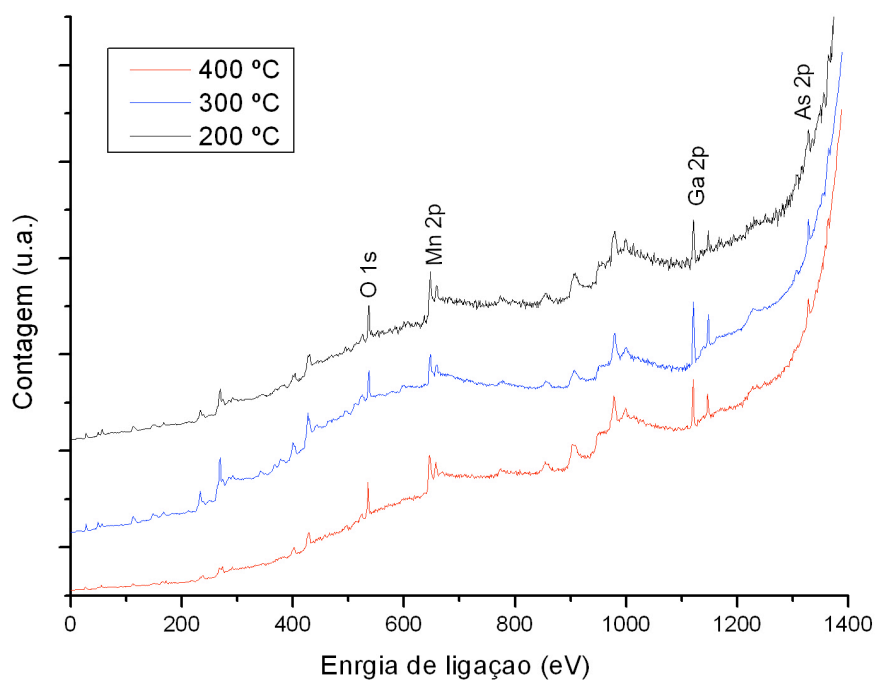


Figura 7.30 – Sobreposição de espectro XPS obtidos para depósitos de Mn sobre GaAs (111)B realizados em diferentes temperaturas.

Na Figura 7.31, apresentamos espectros XPS do nível de caroço eletrônico correspondente ao As 2p em depósitos de Mn sobre GaAs(111)B realizados a diferentes temperaturas.

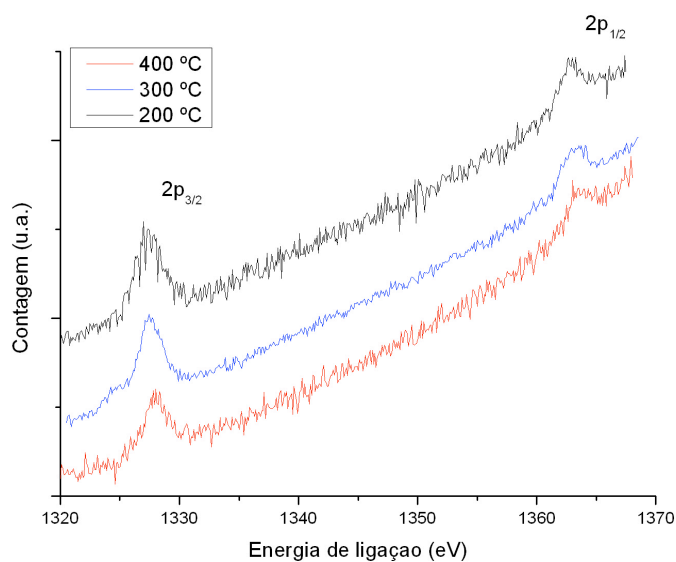


Figura 7.31 – Sobreposição de espectros XPS do nível de caroço As 2p obtido de depósitos de Mn sobre GaAs(111)B realizados a diferentes temperaturas.

Na Figura 7.32 são apresentados espectros XPS do nível de caroço correspondente ao Ga 2p.

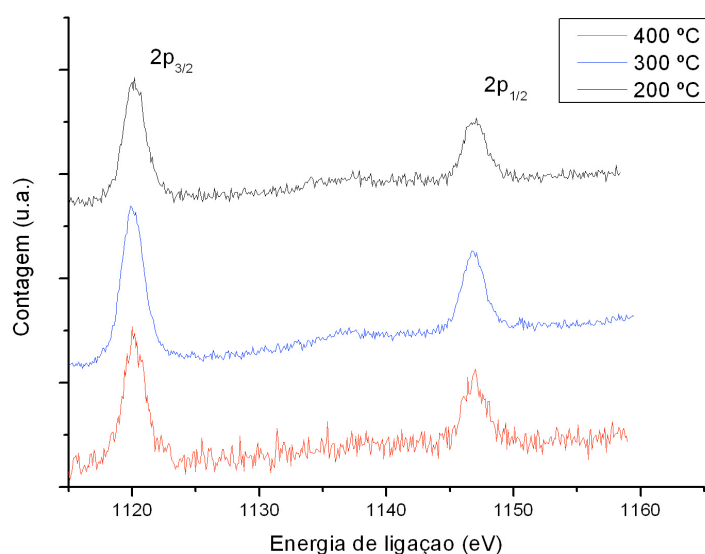


Figura 7.32 – Sobreposição de espectros XPS do nível de caroço Ga 2p obtido de depósitos de Mn sobre GaAs(111)B realizados a diferentes temperaturas.

Na Figura 7.33, é apresentado um espectro análogo para o nível 2p do Mn.

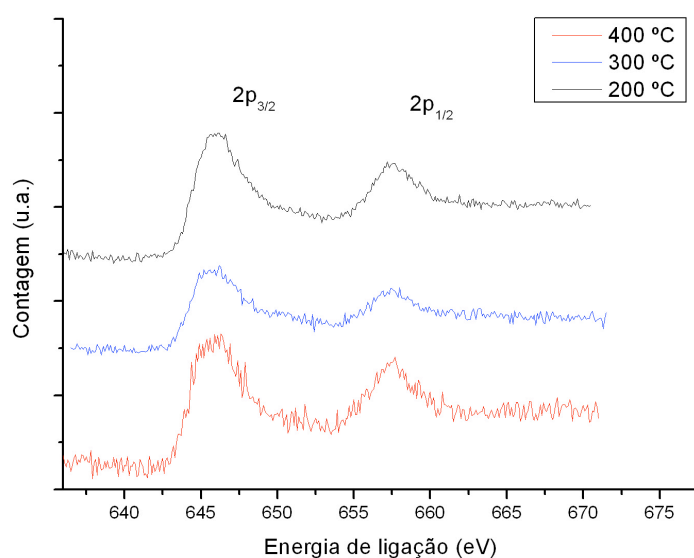


Figura 7.33 – Sobreposição de espectros XPS para nível de caroço Mn 2p de depósitos de Mn sobre GaAs(111)B realizados a diferentes temperaturas.

Como último resultado, apresentamos na Tabela 7.5 uma síntese da análise de XPS da composição percentual de cada elemento para as amostras produzidas em temperaturas de 200 °C, 300 °C e 400 °C.

Amostra	Mn	As	Ga
400 °C	65,0%	11,5%	23,5%
300 °C	54,6%	14,0%	31,4%
200 °C	65,4%	14,9%	19,7%

Tabela 7.5 – Percentuais da composição da superfície dos depósitos obtidos através de análise XPS.

A composição média das amostras produzidas nesse trabalho é de 65,0% de Mn; 14,0% de As e 23,5% de Ga.

No próximo capítulo serão discutidos os dados experimentais apresentados.

Referências

- [7.1] Edington, J. Q. *Electron Diffraction in the electron microscope*. Philips. Scotland. 1975.
- [7.2] L. Däweritz, Interplay of stress and magnetic properties in epitaxial MnAs films. *Rep. Prog. Phys.* **69**:2581, 2006
- [7.3] T.B. Massalski, *Binary Alloys Phase Diagrams*. ASM International. Vol.2, 1990.
- [7.4] M. López-López, A. Guillén-Cervantes., et. al. *Revista Mexicana de Física* **46**:152, 2006.
- [7.5] Yang, R., Wu, Y., et. al. *Jornal of Semiconductors*. Vol.**31**. No.11, 2010
- [7.6] Center for X-ray optics advanced light source. *X-Ray Data Booklet*. Lawrence Berkley NL, 2001
- [7.7] MacDonald, A.H., Schiffer, P., Samarth, N. *Nature Materials*. Vol **4**. March 2005

8. Discussão de resultados

A análise dos dados experimentais obtidos através da técnica de RHEED foi feita com base em um conjunto de 200 medidas de distâncias entre as linhas de padrão RHEED, sendo 120 na etapa de desorção dos óxidos e preparação da superfície, e outras 80 na etapa de análise do recobrimento da superfície do GaAs por Mn.

Todas as distâncias interplanares encontradas, tanto durante a preparação da amostra quanto na etapa de recobrimento da superfície, foram reunidas em uma distribuição estatística de classes [8.10]. Cada classe contém um intervalo de distâncias interplanares medidas a partir das imagens obtidas pela técnica RHEED. A distribuição é apresentada na Figura 8.1.

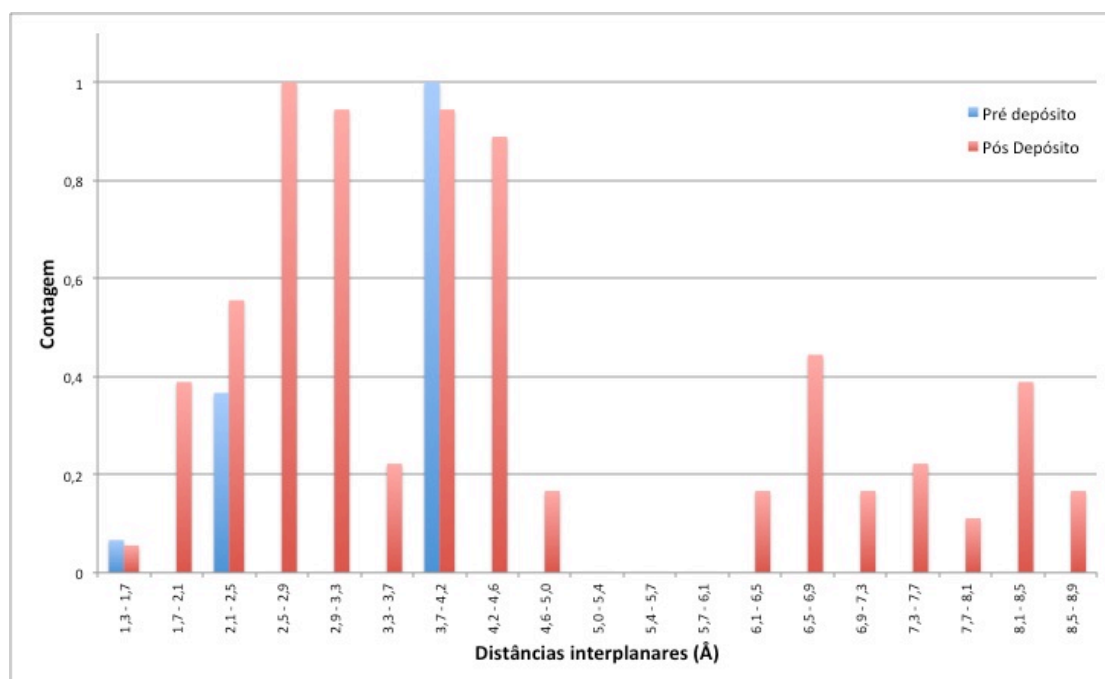


Figura 8.1 – Distribuição de distâncias interplanares encontradas por meio da técnica de RHEED.

A amplitude das classes foi escolhida como sendo de 0,4 Å pois essa é a amplitude máxima do intervalo das medidas para determinações dos máximos das linhas de difração correspondentes as distâncias interplanares conhecidas para o GaAs (111)B, nos azimutes, [0-11], [2-1-1] e o intermediário [-2-13].

A cor azul na figura indica as distâncias relacionadas à identificação das direções de referência do substrato de GaAs apresentadas na Tabela 8.1 do capítulo de apresentação de resultados.

A cor vermelha corresponde às distâncias identificadas durante e após o crescimento de Mn sobre o GaAs.

A presença de distâncias interplanares medidas tanto na etapa pré-depósito quanto na etapa pós-depósito ($1,3\text{\AA}$ – $1,7\text{\AA}$; $2,1\text{\AA}$ – $2,5\text{\AA}$ e $3,7\text{\AA}$ – $4,2\text{\AA}$) indica que, mesmo após o depósito ainda é possível observar o padrão de RHEED referente ao GaAs. Apesar dessa verificação não poder ser feita para todas as imagens, isso está indicando que em nossos experimentos os recobrimentos do GaAs são: ou descontínuos formando nucleações isoladas sobre a superfície de GaAs ou relativamente uniformes e ultra-finos tendo em vista a pequena penetração do feixe eletrônico próximo a condição de reflexão especular.

Portanto, apesar de não possuímos uma calibração da taxa de deposição e das espessuras dos recobrimentos realizados, temos evidência de estarmos sondando a interface Mn/GaAs.

A existência dessa sobreposição também, por vezes, pode dificultar a identificação de certos compostos no RHEED. Aqueles que apresentarem linhas de difração muito próximas às do substrato, farão com que as linhas do padrão RHEED assumam um padrão um pouco mais difuso sendo difícil a distinção entre a falta de resolução eletrônica ou geométrica, e a formação eventual de um composto.

As distâncias interplanares inferiores a 5\AA identificam as possíveis heteroestruturas formadas na interface Mn/GaAs.

Já a presença de espaçamentos interplanares acima de 6\AA , sugerem fortemente a formação de heteroestruturas e compostos de Mn que recobrem de forma mais uniforme a superfície do substrato de GaAs. Salientamos que exceto em experimentos específicos de recozimentos sequenciais, diversos pontos da superfície da amostras são sondados com o feixe eletrônico. Em todas as amostras analisadas observamos padrões de RHEED semelhantes, sendo evidente muitas vezes apenas variações nas intensidades das linhas e pontos difratados.

Para as distâncias acima de 6 Å, devemos considerar também a hipótese de não se tratar de uma distância interplanar direta de uma nova heteroestrutura, mas sim de uma possível reconstrução superficial de compostos formados.

Com objetivo de tentar identificar quais compostos foram formados na interface do Mn/GaAs, buscamos estabelecer critérios de filtragem e validação dos resultados experimentais. A seguir, listamos aqueles que adotamos:

- a técnica de difração de raios X fornece informação estrutural volumétrica global dos recobrimentos, pois sonda praticamente toda a área das amostras produzidas e penetra vários micrometros no substrato de GaAs.

- a técnica de RHEED fornece informação estrutural superficial e local dos recobrimentos, pois sonda pequenas áreas (milimétricas) das amostras penetrando muito pouco a superfície e sendo bastante sensível a morfologia superficial.

- a técnica de XPS fornece informação sobre a estequiometria superficial das amostras, podem trazer contribuições da constituição química média dos recobrimentos e do substrato que eventualmente possa estar não recoberto.

- distâncias interplanares de compostos que são identificadas tanto pela técnica de RHEED, quanto pela técnica de difração de raios X, são mais prováveis de serem formados na interface Mn/GaAs em detrimento aos identificados apenas por uma das técnicas.

Além desses critérios de caráter geral, realizamos ainda uma análise de diagramas de fase de equilíbrio binários Mn-As e Mn-Ga e análises das informações contidas nas fichas de identificação PDF/ICDD. No entanto é possível termos situações fora do equilíbrio termodinâmico.

A aplicação desses critérios já permitiu-nos filtrar candidatos a compostos formados na interface Mn/GaAs.

Possível composto	plano	d tabelado (Å)	Estrutura
Mn ₃ As ₂	(40-3)	3,30	monoclínica
MnAs	(100)	3,22	hexagonal
Mn ₂ As	(101)	3,23	tetragonal
Mn ₂ As	(112)	2,03	tetragonal
Mn ₃ As	(107)	1,99	ortorrômbica
MnAs	(114)	1,13	hexagonal
Mn ₂ As	(115)	1,14	tetragonal
MnGa	(311)	1,14	tetragonal

Tabela 8.1 – Parâmetros de rede que foram identificados tanto nas medidas de RHEED quanto nas medidas de difração de raios X com os respectivos compostos associados.

Compostos como o Mn_{2,896}As₂ e Mn_{1,99}As_{0,967} foram excluídos da lista de possibilidades, pois suas fichas na base de dados PDF/ICDD foram geradas somente teoricamente. Além dos planos de espaçamento atômicos serem meras previsões teóricas, as fichas de dados desses compostos apresentam distâncias interplanares muito próximas uma das outras. Dessa forma, não há como estabelecer um critério de análise da hipótese da formação desses compostos.

Os possíveis compostos formados podem ser filtrados também com base no diagrama de fase As-Mn apresentado no capítulo de resultados experimentais. Ou seja, tendo em vista a faixa de temperaturas nas quais as amostras foram produzidas – entre 25 °C e 400 °C – é mais provável a ocorrência dos compostos formados em mais baixas temperaturas.

Vale também se apoiar em critério de seleção relacionado ao fato de termos um ambiente inicial de crescimento rico em arsênio, uma vez que o substrato GaAs (111)B utilizado possui terminações de As. Logo, uma pequena quantidade de As pode ser admitida disponível na interface.

O composto Mn₃As₂ em sua fase β é formado conforme o diagrama de fases As-Mn em 775 °C. Muito superior as temperaturas empregadas nesse trabalho. Já o composto Mn₃As₂ em sua fase α forma-se em uma faixa muito

estreita de percentuais de Mn, entre 59% até 61%. No entanto, essas estequiometrias diferem muito dos valores médios de Mn nas amostras produzidas, de acordo com as medidas de XPS.

Para discutir a formação do composto Mn_3Ga , podemos tomar como base o diagrama de fase binário Ga-Mn observado em sistemas massivos.

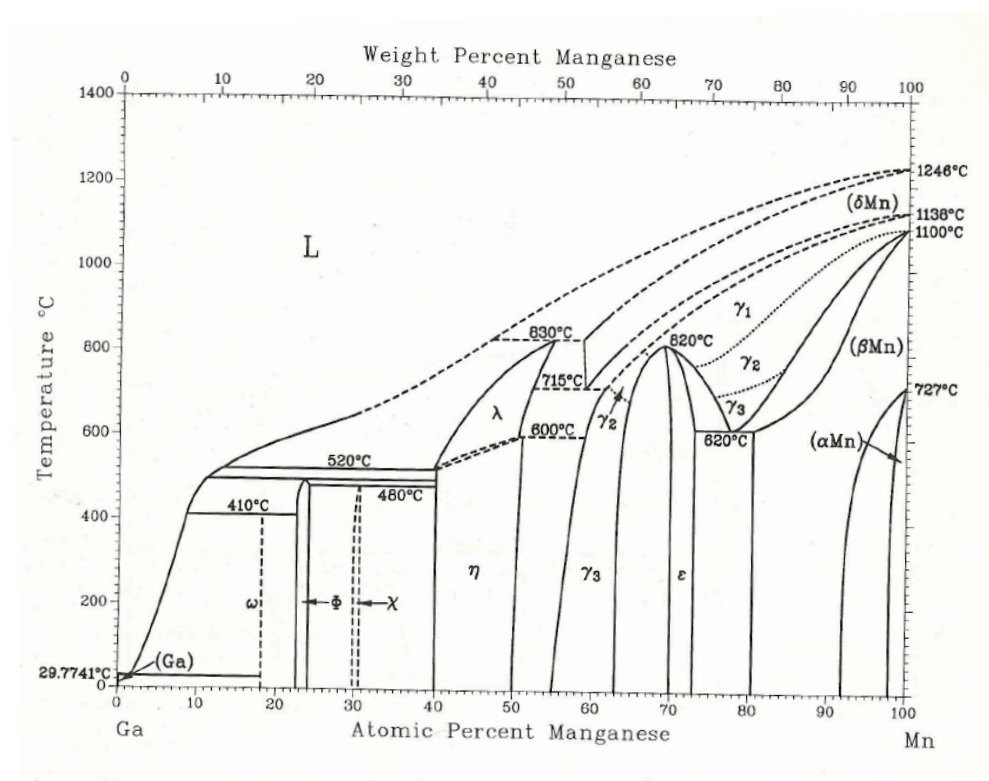


Figura 8.2 – Diagrama de fase do sistema binário Ga-Mn. Reproduzido da Ref. [8.1]

O composto Mn_3Ga na fase ϵ no diagrama de fase forma-se sob grandes percentuais de Mn em temperaturas próxima às utilizadas para produção das amostras nesse trabalho. Porém, sua formação ocorre em uma faixa de percentuais de Mn muito estreita, limitando a quantidade formada e dificultando a detecção. Além disso, combinações estequiométricas levando em conta os resultados do XPS não convergem para existência desse composto.

Chanda [8.3] relata resultados experimentais obtidos a partir do recozimento térmico depósitos de Mn sobre GaAs (100) que mostram que a formação de compostos intermediários Mn_2As , Mn_3Ga e MnAs . Apenas evidências indiretas são mostradas nesse trabalho, similarmente as análises

que estamos realizando para nossos depósitos feitos sobre a superfície GaAs (111).

O MnAs é um composto que pode ser formado nas temperaturas empregadas nesse trabalho. Ele é formado em ambiente com excesso de As, sob recozimentos (algumas dezenas de minutos) em temperaturas a partir de aproximadamente 200°C. Seu crescimento sobre GaAs (111) na orientação [100] é citada na literatura [8.6]. Inúmeros relatos feitos na literatura reforçam a hipótese de sua formação.

A formação de vários compostos com orientações cristalográficas diversas na interface Mn/GaAs (111) corrobora a hipótese de tendência para a formação de padrões de RHEED de caráter policristalino. Isso é observado em algumas de nossas imagens do RHEED.

Quanto aos padrões de RHEED com textura de coma ou cauda inclinada relativa aos padrões de RHEED do GaAs, ilustrados na Figura 8.3 reproduzida abaixo, podemos buscar entendê-los com base na formação de nucleações cristalinas.

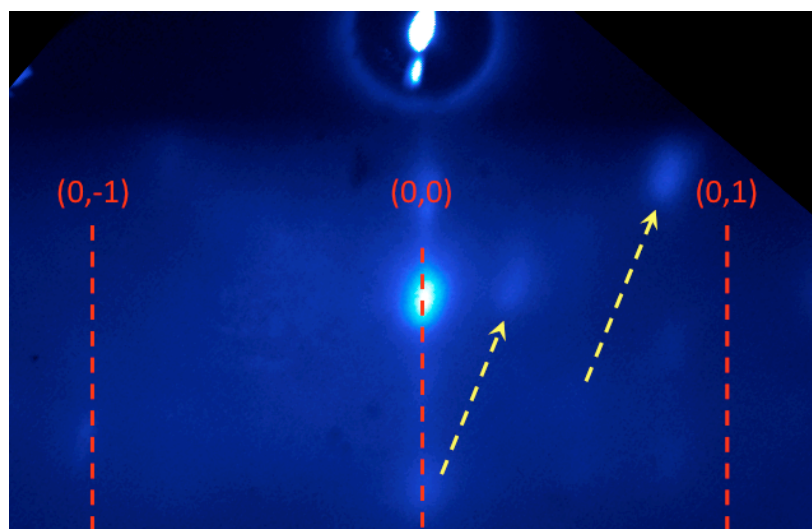


Figura 8.3 – Padrão de RHEED com comas ou caudas inclinadas em relação ao padrão de difração da superfície do GaAs (111)B reconstruída (1x1)HT.

Uma hipótese possível que se sustenta na literatura [8.5] é apresentada nas Figuras 8.4 e 8.5. Na forma de um diagrama é descrito o efeito da presença de nucleações cristalinas com formatos piramidais de base quadrada com facetas consistindo de planos {113}.

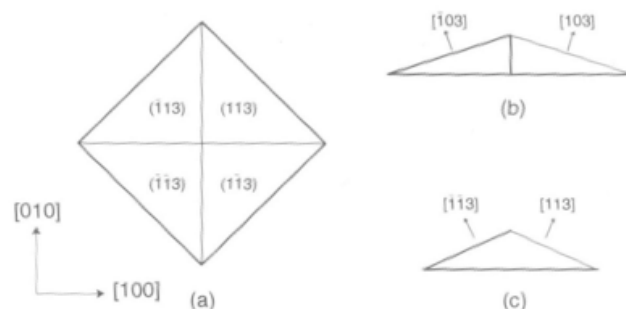


Figura 8.4 – Exemplo de nucleação piramidal com facetas $\{311\}$. (a) Plano superior de visão das facetas (b) visão lateral na direção $[010]$. (c) visão lateral na direção $[-110]$. Reproduzido da Ref. [8.5].

Na Figura 8.5, reproduzimos o padrão de RHEED resultante das nucleações propostas na Ref. [8.5].

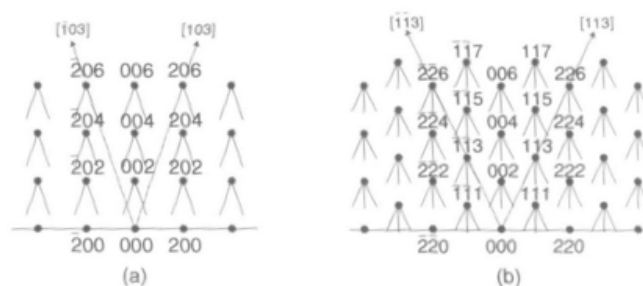


Figura 8.5 – Diagrama esquemático dos padrões de difração de pirâmide com facetas $\{311\}$, segundo os azimutes $[010]$ (a) e $[-110]$ (b). Reproduzido da Ref. [8.5].

Essa descrição para o padrão apresentado no RHEED é meramente especulativa em nosso caso. No entanto, uma possibilidade seria termos a formação de nucleações cristalinas piramidais, mas com pirâmides de base triangular (simetria tetraédrica) de facetas orientadas em algum plano cristalino específico dos possíveis compostos formados. Ilhas alongadas preferencialmente orientadas em relação aos planos cristalinos do GaAs também poderiam originar as mesmas comas ou caudas observadas nesse padrões de RHEED peculiar.

A estequiometria superficial determinada pelas análises de XPS para as amostras produzidas em temperaturas de 200°C, 300 °C e 400°C é apresentada na Figura 8.6.

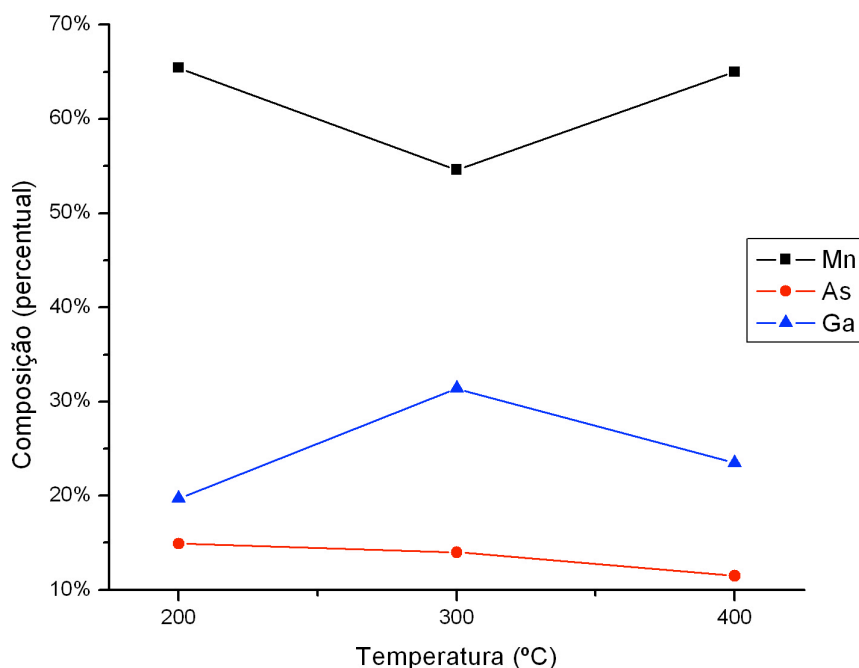


Figura 8.6 – Composição percentual da superfície das amostras obtidas a partir das análises de XPS em função da temperatura do substrato.

Recobrimentos realizados em 200 °C apresentam um padrão de RHEED amorfo com uma estequiometria superficial consistindo de 65% Mn, 20 % Ga e 15 % As. Elevando-se a temperatura do substrato para 300 °C observamos uma redução significativa do percentual de Mn e aumento de Ga na superfície. Ao mesmo tempo, a concentração de As sofre uma pequena redução percentual.

No monitoramento com RHEED do recozimento sequencial de um depósito de Mn entre 25 °C e 400 °C observamos em 280 °C o início da cristalização com o aparecimento de um padrão de RHEED. Assim, podemos inferir que ao redor de 300 °C temos o início de uma forte reatividade química na interface Mn/GaAs. Esse limiar de uma reatividade química mais forte do Mn sobre GaAs(001) a partir de 300 °C já foi relatado por Hilton et al. [8.4].

A diminuição do percentual de Mn e aumento do percentual de Ga na superfície também pode ter uma possível explicação com base na literatura disponível sobre Mn/GaAs(001). Nessa temperatura o Mn pode reagir fortemente com o As presente na superfície. Além disso, o Mn pode difundir no substrato GaAs mediante um mecanismo substitucional, onde ocupa o lugar de um átomo de Ga que é deslocado em direção a superfície [8.7]. É descrito na literatura que o mecanismo intersticial antecede ao mecanismo substitucional durante recozimentos térmicos de camadas de GaAs contendo baixas concentrações de Mn obtidas por dopagem ou implantação [8.8]. No entanto, em nosso caso temos Mn na interface de um substrato GaAs monocristalino. Devido à ausência de fronteiras de grão e interstícios cristalinos é bastante plausível assumirmos que somente o mecanismo substitucional possa ocorrer.

De acordo com as análises XPS, observamos um aumento do percentual de Ga em 300 °C e subsequente diminuição em 400 °C, ao mesmo passo que há diminuição do percentual de Mn. Admitindo que seja ativado um mecanismo de difusão do Mn do tipo substitucional descrito acima, o Ga migraria para superfície reagindo com o Mn, formando um composto MnGa. O excesso de Mn poderia então, acumular-se na superfície.

Na temperatura de crescimento de 400 °C observamos uma maior diminuição do percentual de As na superfície e a estabilização de uma estequiometria superficial mais rica em Mn relativa ao Ga. Isso sugere que a reatividade química da interface Mn/GaAs(111)B reconstruída (1x1)HT tende a formar composto(s) Mn-As e Mn-Ga, cuja estabilidade termodinâmica produzem uma tendência a passivar quimicamente a interface sobre a qual cresce Mn. O excesso de Mn não necessariamente cristaliza. As nossas imagens RHEED sugerem padrões de difração difusos característicos de um revestimento com caráter pouco cristalino.

Analisando os desdobramentos spin órbita para os espectros do nível de caroço do Mn 2p da figura 7.31 do Capítulo 7, encontramos uma diferença de energia média entre os sub-níveis Mn 2p_{1/2} e Mn 2p_{3/2} igual a $\Delta \sim 13$ eV. Esses resultados estão de acordo com relatos de Thorpe [8.9] para estudos

da interface Mn/GaAs submetida a recozimentos térmicos onde obtém o composto MnAs além de compostos de Mn subarsenizados (MnAs_x).

Diante dos resultados encontrados e analisados até aqui, uma descrição consistente reunindo todas nossas interpretações pode ser proposta para descrever a reatividade da interface Mn/GaAs:

- inicialmente, a partir de uma superfície rica em As em alta temperatura em contato com Mn, forma-se MnAs.
- decorrente de ligações de Ga pendentes, a difusão do Mn para interior do GaAs pode ocorrer levando átomos de Ga para superfície, conforme previsto no mecanismo substitucional.
- na medida que certa quantidade de MnAs já se formou e, Mn continua chegando na superfície, faz sentido que reações entre Mn e Ga ocorram, então formando o composto MnGa.
- essas reações e a estabilidade termodinâmica dos compostos formados em decorrência delas tenderiam a passivar a superfície.
- o excesso de Mn que continuamente chega à superfície acumula-se e não necessariamente cristaliza em uma estrutura bem definida, como é típico do Mn.

Esse quadro especulativo explica muito bem a atenuação no sinal do RHEED durante os depósitos, conforme mostrado na Figura 7.19 do capítulo 7. Ele é também consistente com a evolução do padrão de RHEED durante o depósito de 20 minutos de Mn sobre GaAs (111)B à 200°C.

Essa proposta é também consistente com a estequiometria média de superfície fornecida pelo XPS (65% Mn, 20 % Ga e 15 % As).

A partir da suposição de termos basicamente o conjunto de compostos na proporção média: $x \% \text{ MnAs} + y \% \text{ MnGa} + z \% \text{ Mn}$. Nesse caso, teríamos:

$$x + y + z = 65$$

$$x = 15$$

$$y = 20$$

A partir das relações, concluímos que $z = 30$. Assim, a superfície seria composta, em média por: 15% de MnAs, 20% de MnGa e 30% de Mn (amorfo).

Essa mesma análise foi feita para outras hipóteses de constituição da superfície; como a da composição da superfície: $x\%$ de Mn_2As + $y\%$ MnAs + $z\%$ MnGa; e ficou demonstrada a impossibilidade estequiométrica de obter outras combinações dentro dos compostos filtrados na tabela 8.1.

Assumindo a hipótese de interdifusão substitucional do Mn por Ga, é válido analisar formação de compostos ternários cúbicos do tipo zinco blenda $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$. Esta análise consiste em achar o valor de x calculado, a partir de uma técnica de difração, e substituir o parâmetro de rede da célula unitária do filme na seguinte fórmula [8.6]:

$$a(\text{Ga}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{As}) = 5,65469 \cdot (1 - x) + 5,9013 \cdot x \quad 8.1$$

Em que $a(\text{Ga}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{As})$ é o parâmetro de rede da célula unitária encontrado do composto em Angstroms. Cabe salientar aqui que o valor de x deve estar compreendido entre 0 e 1. Nos extremos, para $x = 0$ temos $a = 5,65469 \text{ \AA}$, que corresponde à célula unitária do GaAs. Para $x = 1$ temos $a = 5,9013 \text{ \AA}$. Essa pequena diferença entre os parâmetros de rede (4%), implica em uma superposição das reflexões de Bragg do GaAs com todos os compostos ternários $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$.

Através da verificação da gama de parâmetros de rede encontrados neste trabalho, não foram encontrados valores de x que possibilitam a existência de compostos ternários do tipo $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$, validando assim a hipótese de compostos binários.

Referências

- [8.1] T.B. Massalski, *Binary Alloys Phase Diagrams*. ASM International. Vol.2, 1990.
- [8.2] Hilton, J.L., Schultz, B.D., McKernan, S., Palmstrom, C.J. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 3145 (2004)
- [8.3] Chanda, A., Lenka, H. P., Chacko, J. *Jor. Supercond Nov Magn.* **22**, 401-407 (2009)
- [8.4] Hilton, J.L., Schultz, B.D., McKernan, S., Palmstrom, C.J.: *Appl. Phys. Lett.* **84**, 3145 (2004)
- [8.5] Ichimiya, A., Cohen, P. I., *Reflection High Energy Electron Diffraction*. Cambridge University Press, New York, 2004.
- [8.6] Däweritz, L. *Rep. Prog. Phys.* **69** (2006) 2581
- [8.7] T. L. Lee, C. Bihler, W. Schoch, W. Limmer, J. Daeubler, S. Thieß, M. S. Brandt, J. Zegenhagen. *Physical Review B.* **81**, 235207 (2010)
- [8.8] K. W. Edmonds, P. Boguslawski, K. Y. Wang, R. P. Campion, S. N. Novikov, N. R. S. Farley, B. L. Gallagher, C. T. Foxon, M. Sawicki, T. Dietl, M. Buongiorno Nardelli, J. Bernholc, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 037201 (2004)
- [8.9] Thorpe, S. D., F. Arciprete, et al. *Superlattices and Microstructures* **46** (1-2): 258-265(2009).
- [8.10] DOWNING, D.; CLARK, J. *Estatística aplicada*. São Paulo: Saraiva, 2006.

9. Conclusões

Nesse trabalho realizamos um estudo da estabilidade termodinâmica de uma interface Mn/GaAs, que apresenta uma restrita bibliografia, segundo buscas na base de dados do *ISI Web of Science* disponibilizada pelo portal da CAPES.

Descrevemos um procedimento de dessorção térmica da camada de óxidos de substratos comerciais de GaAs(111)B. A técnica de RHEED mostrou a estabilização de uma reconstrução superficial conhecida e descrita como sendo (1x1)HT, na qual HT indica uma terminação arsenizada, mas deficiente nesse elemento.

Estudamos crescimentos de Mn sobre a superfície GaAs(111)B reconstruída (1x1)HT mantidas nas temperaturas 25, 100, 200, 300 e 400 graus Celsius e submetidas a recozimentos sequenciais desde 25 °C até 400 °C sob taxas de aquecimento de 6 °C/min.

As técnicas de difração de raios X (XRD) e de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foram também usadas em análises químico-estruturais de depósitos de Mn obtidos entre 25 e 400°C. Mesmo à temperatura ambiente, o padrão de RHEED referente à superfície de GaAs se altera imediatamente após o contato com o Mn. Entretanto, a formação de compostos de Mn cristalinos na frente de crescimento ocorre somente em temperaturas de substrato acima de 280°C. Análises de XPS revelam que a estequiometria da superfície é diferente para depósitos de Mn obtidos em temperaturas de 100, 200 e 300°C. A resolução em energia de 0,8 eV do espectrômetro do ESCA3000 da VG Microtech não permitiu definirmos mudanças nos espectros de XPS nas regiões de níveis de caroço em torno do Mn 2p, As 2p e Ga 2p, porém possibilitou comparação com espectros similares encontrados na literatura levando à possibilidade de formação de compostos na interface.

Com o aumento da temperatura de deposição, o percentual de As sistematicamente diminui, enquanto o percentual de Ga relativo ao Mn exibe significativas variações com um aumento inicial e subsequente diminuição. As análises químico-estruturais complementares de RHEED, XPS e XRD

desses depósitos indicam que o MnAs e o MnGa são os principais compostos interfaciais formados.

Um recobrimento enriquecido de Mn com baixa cristalinidade tende a formar-se durante o crescimento a 400°C, sugerindo que os compostos interfaciais têm uma espécie de efeito de auto-passivação.

Os resultados experimentais obtidos confirmam a complexidade da formação da interface Mn/GaAs, que possui grande potencial para obtenção de compostos de interesse para a área de spintrônica.

Esse foi o primeiro trabalho na Universidade Federal do Paraná utilizando o equipamento de crescimento por epitaxia de feixe molecular (MBE) e esperamos ter contribuído para esclarecer propriedades termoquímicas da interface Mn/GaAs que sirvam de base para futuros trabalhos.